B 3 734 408

LIBRARY
OF THE
University of California.

No. 10935
Division
Range
Shelf
Received April 19, 1876.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1867.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG, 1867.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND ERSTER BAND.

NEBST EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG, 1867.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

QD1
J55
v.101-02
Chem.
Library

16935

Inhalt

des hnndert und ersten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber die alkalische Reaction verschiedener Minerale. Von A. Kenngott in Zürich 1

II. Mittheilnngen über den Richmondit, Osmelith und Neolith. Von Prof. Dr. A. Kenngott 6

III. Mittheilungen über den Pyrophyllit, Hydrargillit, Pennin, Chlorit und Klinochlor 17

IV. Analysen einiger neuer Mineralien. Von L. R. v. Fellenberg 32

V. Ueber einige Verbindungen des Platin- und des Goldchlorids. Von Dr. Rudolf Weber 42

VI. Ueber die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Metalle und deren Schwefelverbindungen. Von E. Bandrimont . . 46

VII. Ueber die Entstehung der Hefe. Von Dr. Th. Bail . . . 47

VIII. Synthetische Untersuchungen über die Aether. Von Frankland und Duppa 50

IX. Notizen 55

1. Thalliumsänre 55

2. Isomorphismus von Thallium- mit Kalinm- und Ammonium-Verbindungen 56

3. Ueber quantitative Bestimmnng des Mirbanöles (Nitrobenzols) lm Bittermandelöle 56

Seite

4. Ueber das specifische Gewicht wässeriger Lösungen der Phosphorsäure 58
5. Chlorsulfoform 60
6. Molybdänsaure Salze 61
7. Ueber die Bedeutung des Kochsalzes für den menschlichen Organismus 62
8. Ueber die Bromderviate der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure 63

Zweites Heft.

X. Ueber den Farbstoff des Safrans. Von Dr. B. Weiss . 65
XI. Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff in organischen Verbindungen 74
XII. Beziehungen zwischen den stufenweisen Oxydationsproducten und der Constitution der oxydirten Körper . . . 94
XIII. Ueber einige Gerbsäuren. Von H. Hlasiwetz . . . 97
XIV. Ueber die Bestandtheile des Thees. Von H. Hlasiwetz 109
XV. Ueber die Basicität der Gallussäure. Von H. Hlasiwetz 113
XVI. Ueber die Protocatechusäure. Von L. Barth 120
XVII. Ueber die Einwirkung von Brom und Jod auf phosphorige Säure. Von G. Gustavson 123
XVIII. Notizen.
1. Ueber den Stoffumsatz im thierischen Organismus . . 126
2. Prüfung des Seidengarnes oder der Seidenzeuge auf Beimischung von Wolle. Von Prof. Dr. Rudolf Wagner in Würzburg 126
3. Graphitartiges Bor 127

Drittes Heft.

XIX. Untersuchungen über die Ursache der Brüchigkeit der Knochen bei Rindvieh. Von Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag 129
XX. Ueber den Bitterstoff des Hopfens und die Mittel denselben zu beseitigen. Von Johann Carl Leuchs in Nürnberg 137

Seite

XXI. Analyse alterthümlicher Bronzeobjecte aus der Sammlung des böhmischen Museums. Von F. Stolba in Prag . 139

XXII. Zur Bestimmung der Stickstoffkohle im Spodium. Von Franz Stolba 146

XXIII. Die quantitative Bestimmung des Bleies durch Fällung der Bleisalze mit Zink. Von Franz Stolba 150

XXIV. Bestimmung des Wassergehaltes krystallisirter Kieselfluorverbindungen. Von Franz Stolba in Prag . . 157

XXV. Ueber einige Derivate von Benzoin. Von N. Zinin . . 160

XXVI. Ueber das Verhalten des Toluols gegen Brom. Von F. Beilstein 167

XXVII. Ueber die Constitution einzelner Anilinfarbstoffe. Von Justus Wolff 169

XXVIII Ueber die Rhodanverbindungen des Quecksilbers. Von J. Philipp 180

XXIX. Ueber die phosphorige Säure und deren Salze. Von C. Rammelsberg 184

Viertes Heft.

XXX. Chromatische Studien über Ferridsulfat. Von Prof. A. Müller 193

XXXI. Ueber einige chromatische Verhältnisse des Annattos, Ferridacetats und Kaliumbichromats. Von Prof. A. Müller in Stockholm 201

XXXII. Ueber Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohres und über Darstellung der Titansäure in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen. Von G. Rose . 217

XXXIII. Bemerkungen über Copaivabalsam. Von F. A. Flückiger 235

XXXIV. Notizen.

1. Neue Bereitungsweise des Sauerstoffs 254
2. Ueber eine von alten Völkern Südamerikas dargestellte Legirung von Kupfer, Silber und Gold . . . 255
3. Ueber das Thalliumamalgam 255
4. Ueber die Adhäsion der Gase an der Oberfläche fester Körper. Von M. Matteucci 256

Digitized by Google

Fünftes Heft.

Seite

XXXV. Ueber die Elementaranalyse organischer Körper . . 257

XXXVI. Einige Beiträge zur Experimental-Chemie. Von Gustav Merz 261

XXXVII. Ueber einige Verbindungen des Silicium und über die Analogien dieses Elements mit dem Kohlenstoff. Von C. Friedel und A. Ladenburg 273

XXXVIII. Ueber eine neue Methode der Synthese der Oxalsäure und ihrer Homologen. Von Berthelot. 278

XXXIX. Ueber die Verbindungen des Ceten mit Brom und Chlor und deren Derivate. Von J. Chydenius 282

XL. Ueber einige neue Derivate der Fettsäuren. Von H. Gal 284

XLI. Mittheilungen von Prof. Dr. Boettger.

1. Essigsaures Natron, das geeignetste Salz zur Erzeugung grosser Wärme beim Krystallisiren seiner übersättigten Lösung 288

2. Ueber ein neues, ausserordentlich empfindliches Reagens auf Alkalien und alkalische Erden . . . 290

3. Ueber verschiedene sehr empfehlenswerthe Combinationen Volta'scher Elemente 291

4. Ueber das Auftreten von Thalliumtrioxyd bei der Elektrolyse thalliumhaltiger Verbindungen, sowie über eine auffallende Eigenschaft dieses Oxyds . . 294

5. Ueber Erzeugung baum- und strauchartiger Metallsalz-Vegetationen 295

6. Ueber die Einwirkung des Bleis auf destillirtes Wasser 296

XLII. Ueber das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren in der Galle. Von Dr. J. Dogiel 298

XLIII. Zur Titrirung der Essigsäure. Von Gustav Merz . 301

XLIV. Ist das Product der Einwirkung von Jodphosphor auf wässerige Pikrinsäure Pikrammoniumjodid oder jodwasserstoffsaures Triamidophenol? Von Dr. Fr. Ganhe 303

XLV. Notizen.

1. Ueber Wolfram-Bessemerstahl 314

2. Ein sehr harter Anthracit 314

Seite

3. Ein neuer Kohlenwasserstoff 315
4. Ueber eine besondere Art der Auflösung des Jods bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen . 315
5. Mineralwasseranalysen 317
6. Thalliumglas 319
7. Zur Unterscheidung künstlich gefärbter Rothweine von ächten 320

Sechstes Heft.

XLVI. Ueber die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft. Von C. F. Schönbein 321
XLVII. Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers. Von Fritzsche 333
XLVIII. Ueber Para-Nitrotoluylsäure und deren Derivate. Von E. Beilstein und U. Kreusler 343
XLIX. Ueber die maassanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titerstellung für Chamäleon. Von Dr. Wilh. Friedr. Gintl 361
L. Ueber die isomeren Zinnsäuren. Von C. F. Barfoed . 368
LI. Ueber die Verbindungen des Magnesiums 375
LII. Reaction der Kalk- und Magnesiasalze 378
LIII. Notizen.
1. Darstellung des Berberins aus Coscinium fenestrat. . 381
2. Einige Begleiter des Kryoliths 382
3. Einige Reactionen der Jodwasserstoffsäure 383
4. Oxydation der Ameisensäure 384

Siebentes Heft.

LIV. Quantitative Analyse durch begrenzte Oxydation . . . 385
LV. Ueber die Basicität der Weinsäure 390
LVI. Neue Synthese der Ameisensäure 396
LVII. Oxydationen mittels Kohle 397
LVIII. Ueber einige Varietäten von Orseilleflechten 399
LIX. Trisulfocarbonsäure-Acetonium. Von E. Mulder . . . 401

Digitized by Google

Seite

LX. Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze. Von Dr. Friedrich Goppelsröder 408

LXI. Ueber *Aesculus Hippocastanum* L. Von Dr. Friedrich Rochleder 415

LXII. Analysen von Mineralien aus Wermland 432

LXIII. Ueber den Smirgel von Chester in Massachusets . . . 435

LXIV. Notizen.

1. Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft 438
2. Ueber einige japanische Legirungen 439
3. Titrirung der zusammengesetzten Aetherarten . . . 441
4. Gehalt der Baumwollenfaser nnd einiger Samen an Phosphaten 441
5. Stickstoffbestimmungen in organischen Substanzen, wie Düngemitteln u. s. w. 442
6. Mineralien aus der Smirgelgrube von Chester (Massachusets) 443
7. Ueber feuerfesten Thon aus der Umgebung von Basel 444
8. Ueber ein Klesclessigsäureanhydrid. Von C. Friedel und A. Ladenburg 445
9. Zum Titriren des Kupfers 446
10. Einwirkung der Alkalimetalle auf Schiessbaumwolle 446
11. Surrogat in der Papierfabrikation 446
12. Saphir aus der Smirgelgrube in Chester 448

Achtes Heft.

LXV. Ueber das Glas. Von J. Pelouze 449

LXVI. Ueber Hermann's Untersuchungen, das Niobium, Tantal und Ilmenium betreffend. Von C. Marignac . . . 459

LXVII. Kryophyllit, eine neue Mineralspecies 468

LXVIII. Ueber die alkalische Reaction einiger Minerale. Von Prof. A. Kenngott 474

LXIX. Ueber die Schiessbaumwolle 488

LXX. Ueber die Bildung der Rosolsäure 490

LXXI. Ueber Itaweinsäure 493

LXXII. Ueber Pseudomorphin 494

Digitized by Google

Seite

LXXIII. Notizen.

1. Die Entglasung des Glases 496
2. Kesselstein eines Seedampfers 497
3. Analysen von Fahlerz und Nakrit aus Arkansas . . 497
4. Analyse zweier Meteoriten 498
5. Der Colorado-Meteorit, ein neues Meteoreisen . . . 499
6. Neue Fundstätte von Meteoreisen im nördlichen Mexiko 501
7. Mineralanalysen 501
8. Ueber Melaconit und Tenorit 503
9. Ueber phosphorsäurehaltige Ablagerungen 503
10. Natürliches Vorkommen von Terpin (Terpenthinölhydrat) 504
11. Ueber das Drehungsvermögen einiger ätherischer Oele 505
12. Ueber Physostigmin 505
13. Ueber die Wärmecapacität der Schwefelsäurehydrate. Von Dr. L. Pfaundler in Innsbruck 507

I.

Ueber die alkalische Reaction verschiedener Minerale.

Von

A. Kenngott in Zürich.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Löslichkeit der Minerale im Wasser in sehr verschiedenem Grade beobachtet werden kann und dass viele Minerale, welche schlichthin als im Wasser unlösliche angesehen werden, in gewissem Grade löslich sind. Es erscheint mir daher von Interesse, auf eine Reihe von Untersuchungen hinzuweisen, deren Resultate ich ausführlich im neuen Jahrbuch für Mineralogie 1867, S. 302 mitgetheilt habe und welche zeigen, dass nicht allein eine grosse Anzahl solcher Minerale, welche man schlichthin als im Wasser unlösliche bezeichnet, einen bemerklichen Grad von Löslichkeit zeigen, sondern auch dabei mehr oder weniger stark alkalisch reagiren. Hierbei ergaben sich auch noch einige andere bemerkenswerthe Resultate.

Das dabei angewendete Verfahren ist ein sehr einfaches, eine kleine Probe des zu untersuchenden Minerals wird im Achatmörser möglichst fein zu Pulver zerrieben, ein kleines Stückchen Curcumapapier mit destillirtem Wasser befeuchtet auf ein Uhrglas gelegt und mit der Spitze eines Messers ein wenig des Mineralpulvers auf das Curcumapapier übertragen, wonach die beobachtete Reaction eintritt. Dieselbe wird um so besser gesehen, je feiner das Pulver ist. Für gewöhnlich wählte ich als Reagenspapier das Curcumapapier, doch zeigt sich selbstverständlich die Reaction auch auf geröthetem Lakmuspapier und auf Fernambukpapier, nur bediente ich mich durchgehends des Curcumapapieres, um die Stärke der Reaction bei verschiedenen Mineralien besser beurtheilen zu können. Das gefärbte Papier eignet sich am besten, wenn es

nicht zu dick und fest ist, feines Druck-Velinpapier erwies sich am vortheilhaftesten, weil dabei die Färbung rascher und stärker eintritt und auf der Rückseite, welche auf dem Glase liegt, wenn man das Glas umdreht, unzweideutig gesehen werden kann. Zu viel Wasser auf dem Papierstückchen ist nicht vortheilhaft, weil das Pulver nicht so fest dem Papier adhärirt, deshalb ist auch ein Uhrglas einer Glasplatte vorzuziehen, weil man dabei leicht dem Papier, wenn es nicht feucht genug sein sollte, durch einen nebenbei aufgetropften Tropfen Wasser etwas Wasser zuleiten kann, ohne das Papier mit Wasser zu überschwemmen, damit nicht das Pulver abgeschwemmt werde. Einige Versuche werden bald zeigen, wie man am zweckmässigsten verfährt und wie einfach und bestimmt das Resultat der Prüfung erreicht werden kann.

Durch Versuche mit dem Natrolith auf die alkalische Reaction geführt, untersuchte ich zunächst mehrere wasserhaltige Silicate und ging dann auf andere Silicate und andere Minerale über.

Von den sogenannten Zeolithen prüfte ich den *Apophyllit* (von Andreasberg am Harz, von Faröe, aus dem Fassathale in Tirol), *Natrolith* (von Montecchio maggiore in Italien, aus der Auvergne, von Aussig in Böhmen), *Analcim* (von Montecchio maggiore, von den Cyklopen-Inseln bei Sicilien), *Prehnit* (von Ratschinges in Tirol, aus dem Dauphiné), *Harmotom* (von Andreasberg am Harz), *Stilbit* (von Viesch in Ober-Wallis in der Schweiz, aus Island), *Desmin* (aus Island, Gran Canaria, aus der Grafschaft Antrim in Irland, vom St. Gotthard in der Schweiz), *Chabacit* (von Montecchio maggiore, Aussig in Böhmen) und den *Laumontit* (aus dem Etzlithale in Uri in der Schweiz, von Huelgoet in der Bretagne), welche in der angegebenen Reihenfolge starke bis schwache alkalische Reaction zeigten. In Betreff des Apophyllit ist zu bemerken, dass der verwitterte von Aussig in Böhmen nicht oder nur in Spuren reagirt, nach dem Glühen aber stark.

Die wasserhaltigen Silicate *Steatit* (Talk vom St. Gotthard in der Schweiz, von Natice Island in Nord-Amerika), *Serpentin* (dichter von Zermatt in Wallis in der Schweiz, von

Snarum in Norwegen, und fasriger von unbekanntem Fundorte), *Pennin* (von Zermatt), *Chlorit* (vom St. Gotthard), *Klinochlor* (von der Mussa Alpe in Piemont) und der *Jeffersonit* (von Westchester in Pennsylvanien) reagiren in der Reihenfolge stark bis in Spuren; der *Datolith* (von Andreasberg am Harz) reagirt stark, der *Hemimorphit* (vom Altenberg bei Aachen) nicht, der *Paragonit* (von Monte Campione bei Faido in Tessin in der Schweiz) sehr schwach und der *Lepidolith* (von Rozena in Mähren) schwach.

Unter den wasserfreien Silicaten unterscheiden sich *Lithionit* (von Zinnwald in Böhmen) und *Muscovit* (von Gabun in Südafrika, vom Berge Sella am St. Gotthard in der Schweiz, von Passeyr in Tirol, aus Sibirien, von Darbyroad bei Philadelphia in Pennsylvanien) durch schwache Reaction vom *Magnesiaglimmer*, Biotit oder Phlogopit (aus dem Zillerthale in Tirol, vom Vesuv in Italien, von Zinnwald in Böhmen, von den Potomac-Wasserfällen bei George Town in Delaware), welcher stark reagirt. *Orthoklas* (vom Berge Fibia am St. Gotthard, vom Vesuv), *Albit* (von Weilburg in Nassau, von der Nolla bei Thusis in Graubündten), *Leucit* (vom Vesuv), *Hauyn* (von der Halbinsel Isleta auf Canaria, vom Vesuv), *Nosean* (von der Capverden-Insel Brava) und *Nephelin* (von der Capverden-Insel Fogo, vom Vesuv) scheinen in der zunehmenden Stärke der Reaction dem abnehmenden Gehalt an Kieselsäure zu entsprechen, wie sich diess auch bei dem *Petalit* und *Spodumen* (von Utö in Schweden) in unzweideutiger Weise zeigt.

Von den untersuchten Kalkthonerde-Silicaten reagiren *Epidot* (vom St. Gotthard und von Zermatt in der Schweiz) und *Anorthit* (vom Vesuv) deutlich, *Wernerit* (vom Vesuv), *Vesuvian* (von Zermatt, von der Mussa-Alpe in Piemont) und *Kalkthongranat* (von Zermatt, von der Alpe Lolen in Graubündten, vom Vesuv, von Orawitza im Banat) stärker. An den letzteren reiht sich der *Allochroit* (von Drammen in Norwegen), während der *Almandin* (aus dem Zillerthale in Tirol) und der *Pyrop* (aus Böhmen) nicht reagiren, der letztere doch nach dem Glühen des Pulvers, wie der *Smaragd* (aus Süd-Amerika). Der *Staurolith* (von Monte Campione in Tessin in der Schweiz) reagirt, wie zu erwarten war, nicht, in gleicher

Weise auch nicht, was auffallend erscheint, der *Turmalin* (aus dem Binnenthale in Wallis in der Schweiz, von Sala in Schweden, von Goshen in Massachusetts, von Haddam in Connecticut), schwach nur der grüne Turmalin von Campo longo in der Schweiz, während der in der Zusammensetzung verwandte *Axinit* (aus dem Dauphiné) kräftig reagirt.

Olivin (vom Vesuv), *Grammatit* (von Monte Campione bei Faido in Tessin in der Schweiz), *Amphibol* (vom Monte Somma am Vesuv), *Augit* (von der Capverden-Insel Fogo, vom Vesuv), *Diopsid* (von der Mussa-Alpe in Piemont, aus dem Zillerthale in Tirol) und *Wollastonit* (von Orawitza im Banat) reagiren stark alkalisch, und an sie schliesst sich der *Titanit* (aus Tavetsch in Graubündten und von Zermatt in Wallis in der Schweiz). Keine Reaction ergab der *Zirkon* aus Ceylon.

Starke alkalische Reaction zeigte der *Boracit* (von Lüneburg) und der *Brucit* (von Texas in Penusylvanien), schwache der rosenrothe *Spinell* aus Ceylon, keine, weder vor noch nach dem Glühen der *Korund* (aus Ceylon) und der *Diaspor* (von Dilln bei Schemnitz in Ungarn). Bei dem letzteren und bei Korund, sowie an künstlich dargestellter Thonerde fand ich dagegen, dass wenn sie auch weder vor dem Glühen, noch nach demselben nicht reagiren, eine auffallend kräftige bis deutliche alkalische Reaction eintritt, wenn man das geglühte Pulver mit destillirtem Wasser anfeuchtet, ein Klümpchen auf Platinblech legt und dasselbe längere Zeit kräftig in der Reductionsflamme des Löthrohrs behandelt, welche auffallende Erscheinuug, durch mehrfache Versuche bestätigt, ich mir dadurch erkläre, dass sich Aluminiumoxydul bildet, welches als alkalische Basis wirkt. Wenu auch das Aluminiumoxydul noch nicht dargestellt worden ist, so liegt es doch sehr nahe, auch diese Oxydationsstufe des Aluminium, analog dem Eisenoxydul als möglich zu erachten, und da die Thonerde als solche weder vor, noch nach dem Glühen alkalisch reagirt, diese Reaction aber erst durch Reduction eintritt, so ist diese Reaction ein Beweis für die niedrigere Oxydationsstufe.

Die *Carbonate* $RO.CO_2$, welche alkalische Erden enthalten, scheinen die verschiedene Stärke der alkalischen Reaction von ihrer Löslichkeit abhängig zu zeigen; so rea-

girt *Calcit* (von Island), *Kreide* und *Aragonit* (von Horschentz bei Bilin in Böhmen) kaum oder sehr schwach, *Dolomit* (von Bex im Canton Waadt in der Schweiz) stärker und *Magnesit* (von Frankenstein in Schlesien, von St. Kathrein bei Bruck an der Mur in Steiermark) noch stärker. Der *Mesitin* (von Traversella in Piemont) reagirt etwa so stark wie Dolomit, eher noch etwas schwächer, während *Witherit* (aus Cumberland) und *Strontianit* (von Strontian) nur schwach reagiren, alle aber stark bis sehr stark nach dem Erhitzen. Der *Cerussit* (von Mies in Böhmen) reagirt nicht, dagegen stark das durch Erhitzen erhaltene Bleioxyd, ähnlich verhält sich der *Smithsonit* (von Chessy bei Lyon), doch dürfte bei diesem ein geringer Gehalt an Magnesia die Reaction verstärkt haben, weil der *Hydrozinkit* (von Santander in Spanien) nach dem Glühen nur sehr schwach reagirte. *Siderit* (von Baigorry in den Pyrenäen) und *Malachit* zeigten keine Reaction.

Die untersuchten *Sulfate*, *Gyps* (von Ehrendingen im Canton Aargau, von Friedrichsrode in Thüringen, von Bex im Canton Waadt), *Anhydrit* (von Bex im Canton Waadt), *Cölestin* (von Lerkara in Sicilien), *Baryt* (von Alston in Cumberland, von Badenweiler in Baden) reagiren, wie zu erwarten war, nicht, dagegen geglüht oder geschmolzen stark, der *Anglesit* (von Monteponi in Sardinien) nur schwach nach dem Glühen des Pulvers.

Die beiden *Phosphate*, *Lazulith* (aus dem Graves-Gebirge in Georgia) und *Apatit* (vom Berge Sella am St. Gotthard) reagiren nicht, nur bei dem letzteren zeigte sich nach sehr anhaltendem Glühen des Pulvers punktweise die rothe Färbung.

Der *Scheelit* (von Schlaggenwald in Böhmen) reagirt erst bei Behandlung des Pulvers in der Reductionsflamme, auf welche Weise auch bei *Kassiterit* (aus Cornwall, von Zinnwald in Böhmen) und *Rutil* (aus dem Tavetschthale in Graubündten) alkalische Reaction eintrat. *Fluorit* (vom Brienzer See im Canton Bern) und *Kryolith* (aus Grönland) reagiren nicht im frischen Zustande, wie das *Steinsalz*, dagegen stark nach dem Erhitzen oder Schmelzen. *Galenit* (vom Harz) zeigte schwache Reaction, keine aber der Galenit vom Monte poni in Sardinien. *Sphalerit* (aus Ungarn) welcher geprüft wurde, um auf die

Reaction des Zinkoxydes zu kommen, reagirte weder vor, noch nach dem Glühen.

Da ich diese Versuche weiter fortsetze, so werde ich später die ferneren Resultate mittheilen und verweise wegen der genaueren Angaben und wegen noch nebenbei gemachten Beobachtungen auf die bereits oben erwähnten Aufsätze im neuen Jahrbuche für Mineralogie.

II.

Mittheilungen über den Richmondit, Osmelith und Neolith.

Von

Prof. Dr. A. Kenngott.

1) Nachdem das in der Zusammensetzung mit dem Hydrargillit übereinstimmende fasrige Mineral von Richmond in Massachusetts als *Gibbsit* benannte Mineralspecies eingeführt worden war, hatte bekanntlich R. Hermann (dies. Journ. **40**, 32) ein weisses stalaktitisches Mineral auf Brauneisenerz von Richmond analysirt, welches eine wasserhaltige Verbindung von Thonerde und Phosphorsäure darstellt und für welche er die Formel $\dot{Al}\ddot{P} + 8\dot{H}$ aufstellte. Weitere Untersuchungen (ebendas. **47**, 1) führten ihn bei dem wechselnden Gehalt an Phosphorsäure, Thonerde und Wasser zu dem Schlusse, dass der Gibbsit von Richmond entweder obige Verbindung sei oder ein Gemenge derselben mit $\dot{H}_3\ddot{Al}$. B. Silliman, Crossley, L. Smith und G. J. Brush fanden dagegen, dass der Gibbsit von Richmond keine Phosphorsäure enthält, sondern nur $\dot{H}_3\ddot{Al}$ ist.

Da nun W. Haidinger (Wien. Akad. Sitzungsber. **12**, 186) gefunden hatte, dass das früher als Wavellit bezeichnete Mineral von Villa Rica in Brasilien, welches wie der Hydrargillit zusammengesetzt ist, sich als optisch zweiachsig herausstellte, vielleicht orthorhombisch ist und der Gibbsit von Richmond von gleicher Zusammensetzung demselben ähnlich erscheint, so schlug ich vor (meine Uebersicht 1854, 64) die

nicht hexagonale Species $\dot{H}_3\ddot{A}l$ als *Gibbsit* neben die hexagonale Species $\dot{H}_3\ddot{A}l$ den *Hydrargillit* getrennt zu stellen, weil durch Haidinger der Dimorphismus der Verbindung $\dot{H}_3\ddot{A}l$ constatirt war, wogegen Kopp (Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1849, 776) vorgeschlagen hatte, die Verbindung von Phosphorsäure, Thonerde und Wasser, welche R. Hermann gefunden hatte, Gibbsit zu nennen, unter welchem Namen auch F. v. Kobell (die Mineral-Namen, S. 15) und C. Rammelsberg (Handb. d. Mineralchemie, S. 339) die Phosphorsäure enthaltende Verbindung aufführen, und G. J. Brush (Sillim. Amer. Journ. **31**, 361) sah sich deshalb veranlasst, sich gegen den Gebrauch dieses Namens für die letztere Verbindung auszusprechen, weil er in der That der Verbindung $\dot{H}_3\ddot{A}l$ gegeben worden ist.

Da nun bei dem constatirten Dimorphismus von $\dot{H}_3\ddot{A}l$ zwei Namen nothwendig gebraucht werden müssen, wesshalb ich neben dem hexagonalen Hydrargillit die nicht hexagonale Species mit dem Namen *Gibbsit* zu benennen vorschlug, Hermann's Untersuchungen aber unzweifelhaft ergeben haben, dass bei Richmond eine Phosphorsäure enthaltende Verbindung von Thonerde und Wasser vorkommt, welche zum Theil auch mit $\ddot{H}_3\dot{A}l$, mit Gibbsit gemengt ist, so würde ich, um Verwechslungen in Zukunft vorzubeugen vorschlagen, die Phosphorsäure enthaltende Verbindung *Richmondit* zu benennen.

Dass diese *Richmondit* zu nennende Species aus den vier Analysen Hermann's unzweifelhaft hervorgeht, davon überzeugte ich mich durch eine eingehende Berechnung derselben. R. Hermann fand nämlich:

	1.	2.	3.	4.
Thonerde . . .	26,66	38,29	50,20	53,92
Wasser . . .	35,72	35,41	34,50	34,18
Phosphorsäure .	37,62	26,30	15,30	11,90

Berechnet man diese vier Analysen auf gleichen Phosphorsäuregehalt, so ergeben sie:

	1.	2.	3.	4.
Thonerde . . .	50,31	103,37	232,95	321,71
Wasser . . .	67,41	95,59	160,10	203,92
Phosphorsäure .	71,00	71,00	71,00	71,00

woraus man zunächst ersieht, dass bei zunehmender Thonerde der Wassergehalt steigt, weil Hydroaluminat $\dot{H}_3\ddot{Al}$ beigemengt ist, wovon man sich überzeugt, wenn man die erste Analyse von den drei andern abzieht. Die drei Reste ergeben dann:

53,06	Thonerde	(10,32 Äl)	28,18	Wasser	(31,31 Ḣ)
182,64	„	(35,53 „)	92,69	„	(102,99 „)
271,40	„	(52,80 „)	136,51	„	(151,68 „)

und bei weiterer Berechnung auf 1 Äl in derselben Reihenfolge:

3,03 2,90 2,88 Ḣ.

Zieht man die bei 2 erhaltenen Zahlen von den bei 3 und 4 erhaltenen ab, so bleiben für die Reste:

129,58	Thonerde	(25,21 Äl)	64,51	Wasser	(71,68 Ḣ)
218,34	„	(42,48 „)	108,33	„	(120,37 „)

oder auf 1 Äl

2,84 und 2,83 Ḣ

und wenn man die bei 3 erhaltenen Zahlen von den bei 4 erhaltenen Zahlen abzieht:

88,76 Thonerde (17,27 Äl) 43,82 Wasser (18,70 Ḣ)

oder auf 1 Äl

2,82 Ḣ.

Diese Berechnung zeigt also, dass bei den Proben 2 bis 4 verschiedene Mengen von Gibbsit dem Richmondit zu nennenden Minerale beigemengt sind, welches durch die erste Analyse repräsentirt ist, deren Berechnung auf

1 P̈ 0,979 Äl 7,49 Ḣ

ergiebt, wesshalb man für dieselbe die Formel $\dot{H}_3\ddot{Al} + \dot{H}_5\ddot{P}$ aufstellen kann.

Nach der Beschreibung R. Hermann's ist der Richmondit mikrystallinisch und weiss mit (wahrscheinlich concentrisch-) blättriger Absonderung und da er das spec. Gew. = 2,20—2,38 angab, das des Gibbsit nach Silliman = 2,389 ist, so scheint der Richmondit, welcher mehr oder weniger Gibbsit beigemengt enthält, deshalb im Gewichte zu schwanken und dem reinsten das niedrigste Gewicht 2,20 zugehörig zu sein. Von den anderen bekannten Verbindungen der Phosphorsäure mit Thonerde und Wasser, dem Wavellit, Kapnicit,

Peganit, Fischerit und Kallait unterscheidet er sich wesentlich durch sein Verhältniss der Thonerde und Phosphorsäure, indem er 2 $\ddot{A}l$ auf 1 $\ddot{\ddot{P}}$ enthält, während die anderen genannten mehr Thonerde enthalten.

2) Wegen der verschiedenen Resultate, welche Riegel und Adam bei der Analyse des von Breithaupt *Osmelith* genannten Minerales von Niederkirchen bei Wolfstein in Bayern erhalten haben, hat C. Rammelsberg (dessen Handb. d. Mineralchemie 864) diese Species als unsicher bezeichnet und ich habe deshalb die in der That sehr abweichenden Analysen einer Berechnung unterworfen, um zu einer bestimmten Ansicht über diese Species zu gelangen. Riegel (dies. Journ. **40**, 307) hatte nämlich bei 3 Analysen gefunden:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	58,33	58,00	59,14
Thonerde . .	13,85	8,33	7,10
Kalkerde . .	10,42	18,30	14,85
Eisenoxyd . .	1,15	0,90	0,90
Manganoxyd .	—	0,12	—
Wasser . . .	16,10	15,00	17,40
	99,85	100,65	99,39

Dass diess nicht ein einzelnes Mineral sein kann, erhellt auf der Stelle wegen des Wechsels der Bestandtheile, welchen man um so hervortretender sieht, wenn man diese Analysen auf gleichen Thonerdegehalt berechnet. Man erhält:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	43,29	71,58	85,63
Thonerde . .	10,28	10,28	10,28
Kalkerde . .	7,73	22,58	21,54
Wasser . . .	11,95	18,51	25,19
Eisenoxyd . .	0,85	1,11	1,30
Manganoxyd .	—	0,15	—

Nimmt man, um die Berechnung weiter fortzuführen das Eisenoxyd, mit Einschluss des Manganoxyd der einen Analyse als Eisenoxydhydrat hinweg, wofür die von Breithaupt angegebene theilweise braune Färbung spricht, so bleibt

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	43,29	71,58	85,63
Thonerde .	10,28	10,28	10,28
Kalkerde .	7,73	22,58	21,54
Wasser . .	11,81	18,30	24,97

übrig. Die Berechnung der Aequivalente ergiebt nun:

		1.	2.	3.
S̈i	=	14,43	23,86	28,54
Ä̈l	=	2,00	2,00	2,00
Ċa	=	2,76	8,06	7,69
Ḣ	=	13,12	20,33	27,74

Hieraus ersieht man zunächst, dass die erste Analyse auf ein Kalkthonerde-Silicat hinweist, welches einen hohen Kieselsäuregehalt hat und wenn wir dabei ein Verhältniss im Auge behalten, wie es der Desmin zeigt 1 Ċa, 1 Ä̈l, 6 S̈i, so würde dieses, ohne vorläufige Rücksicht auf den Wassergehalt in Abzug gebracht 0,76 Ċa und 2,43 S̈i, also ein Kalkerde-Silicat beigemengt zeigen mit 1 Ċa und 3 S̈i.

Hiermit stimmt auch die dritte Analyse überein, welche nach Abzug von 2 Ċa, 2 Ä̈l und 12 S̈i 5,69 Ċa und 6,54 S̈i übrig lässt, also auch das Verhältniss 1 Ċa auf 3 S̈i ergiebt. Desgleichen giebt auch, wenn wir die erste Analyse von der dritten abziehen, der Rest 4,93 Ċa 14,11 S̈i, also auch das Verhältniss 1 Ċa auf 3 S̈i.

Bei der zweiten Analyse würde der höhere Kalkerde- und der mindere Kieselsäuregehalt gegenüber der dritten vermuthen lassen, dass Calcit beigemengt wäre, welcher den Osmelith begleitet, nur würde derselbe bemerkt worden sein müssen, weil die Proben mit Salzsäure aufgeschlossen wurden. Wenn man nun aus der ersten und dritten Analyse den Schluss ziehen kann, dass ein Gemenge zweier wasserhaltiger Silicate vorliegt, von denen das eine das Verhältniss 1 Ċa, 1 Ä̈l, 6 S̈i, das andere das Verhältniss 1 Ċa, 3 S̈i hat, die Differenz beider Analysen auch dazu führt, so wäre noch die Frage wegen des Wassergehaltes zu erledigen, dessen Bestimmung bei solchen Silicaten in der Regel gewissen Schwankungen unterworfen ist.

Da die dritte Probe offenbar einen grossen Gehalt des Kalkerde-Silicates ergiebt, so zeigt der Rest, wenn man die erste Analyse abzieht:

14,11 S̈i, 4,93 Ċa, 14,62 Ḣ oder
3 S̈i, 1,05 Ċa, 3,11 Ḣ,

ein Mineral, dessen Formel hiernach $\dot{C}a\dot{H} + \dot{H}_2\ddot{S}i_3$ geschrieben werden könnte, und wenn man in der dritten Analyse auf

2 $\ddot{A}l$ 2 $\dot{C}a$ und 12 $\ddot{S}i$ abzieht und für 5,69 $\dot{C}a$ 16,54 $\ddot{S}i$ den Wassergehalt nach der Kieselsäure mit 16,54 $\dot{H}$ berechnet und abzieht, so bleiben für das Kalkthonerde-Silicat 11,20 $\dot{H}$, wofür man 12 setzend die Formel des Desmin erhält $\dot{C}a\ddot{A}l + 6\dot{H}\ddot{S}i$. Die dritte Probe würde demnach aus nahezu 2 Desmin und 6 Kalksilicat bestanden haben.

Ueberträgt man diese Deutung auf die erste Probe, so zerfiele diese in:

2 $\dot{C}a$, 2 $\ddot{A}l$, 12 $\ddot{S}i$ und 0,76 $\dot{C}a$, 2,43 $\ddot{S}i$

nur ist der Wassergehalt 13,12 $\dot{H}$ etwas zu niedrig, indem das Kalkerde-Silicat etwas mehr als 2 $\dot{H}$ erfordert und für den Desmin nur etwa 11 $\dot{H}$ übrig bleiben; doch würde der geringe Ausfall die Deutung nicht wesentlich stören, weil häufig der Wassergehalt etwas zu niedrig gefunden wird, also auch hier ein Gemenge von 2 Desmin mit etwa $^3/_4$ Kalkerde-Silicat obiger Formel anzunehmen wäre.

Auf die zweite Probe passt diese Interpretation nicht, denn wenn man bei ihr Desmin abzieht, so bleiben 6,06 $\dot{C}a$, 11,86 $\ddot{S}i$, 8,33 $\dot{H}$ was auf Okenit hindeuten würde, während, wenn man das obige Kalkerde-Silicat abzieht, auf 2 $\dot{C}a$, 2 $\ddot{A}l$, 12 $\ddot{S}i$, 8,46 $\dot{H}$ übrig bleiben, was nicht auf den Desmin passt.

Man ersieht also hieraus, dass der *Osmelith* Breithaupt's durch Riegel's Analysen nicht genügend bestimmt worden ist, dass er aber jedenfalls auf ein Gemenge eines wasserhaltigen Kalkthonerde-Silicates und eines wasserhaltigen Kalkerde-Silicates führt.

Durch Adam's Analyse ist aber nicht erwiesen, dass der Osmelith *Pektolith* sei, sondern Adam analysirte Pektolith, welcher ihm als Osmelith zugekommen war, wie ja derartige Verwechslungen nicht selten sind.

3) Da es mir immer von Interesse erscheint, zweifelhafte Mineralspecies zu einer gewissen Entscheidung zu führen, so beschäftigte mich auch das von Th. Scheerer (Pogg. Ann. 71, 285) als neue Species aufgestellte Mineral, der *Neolith* von der Aslakgrube bei Arendal in Norwegen, welches sich fortwährend daselbst bildet und wegen seiner jugendlichen Entstehung Neolith genannt wurde. In einem porphyrartigen Gestein von mehr oder weniger theils bräunlicher, theils

grünlich-schwarzer Grundmasse findet sich der Neolith entweder krystallinisch in Blättchen und Fasern von verschiedener Gruppirung (Wavellit-ähnlich), oder als Ueberzug, in Schichten, die wieder zum Theil fasrig erscheinen. Er bildet sich in oder an zersetztem Feldspath. Die Härte ist etwa die des Talkes, der dichte ist noch weicher, fühlt sich fettig an und lässt sich wie Seife schneiden. Er ist grün, bräunlich- und schwärzlich-grau bis schwarz. Der krystallinische ist wachs- oder seidenglänzend, der dichte matt und erlangt durch den Fingernagel Wachsglanz. Die Ueberzüge haben äusserlich Glas- oder Wachsglanz (Firnissglanz), der dem Minerale selbst nicht eigen ist. Spec. Gew. = 2,77. Durch Trocknen wird die Farbe heller. Die Analysen ergaben:

	1.	2.
Kieselsäure . .	52,28	47,35
Thonerde . .	7,33	10,27
Magnesia . .	31,24	24,73
Eisenoxydul .	3,79	7,92
Manganoxydul .	0,89	2,64
Kalkerde . .	0,28	—
Wasser . . .	4,04	6,28
	99,85	99,19

woraus er die Formel $(\dot{R}_3)[\ddot{S}i_2]$ aufstellte, den Neolith als einen Talk betrachtend, in welchem ein Theil der Kieselsäure durch Thonerde und ein Theil der Magnesia durch Wasser ersetzt ist.

Da die einfache Berechnung der beiden Analysen zu keinem übereinstimmenden Resultate führte, das mikrokrystallische Mineral nach der Beschreibung zweierlei Formen, Blättchen und Fasern zeigte, so vermuthete ich, wie auch der ungleiche Gehalt an Thonerde u. s. w. vermuthen liess, dass diese Neubildung nicht *eine* Species darstelle, sondern wenigstens *zwei* in wechselnden Mengen vorhanden wären.

Berechnet man nun die erste Analyse auf gleichen Thonerdegehalt mit der zweiten um, so erhält man:

	1.	2.
Kieselsäure . .	73,25	47,35
Thonerde . .	10,27	10,27
Magnesia . .	43,77	24,73

	1.	2.
Eisenoxydul .	5,31	7,92
Manganoxydul .	1,25	2,64
Kalkerde . .	0,39	—
Wasser . . .	5,66	6,28

Hieraus ersieht man zunächst, dass der Kieselsäuregehalt in einem gewissen Verhältnisse zu den Basen Ṙ steht und da man anzunehmen berechtigt ist, dass das Eisenoxydul, Manganoxydul und die Kalkerde als Stellvertreter der Magnesia vorhanden sind, so berechnete ich für diese Basen in beiden Analysen den entsprechenden Gehalt an Magnesia, um so besser das Verhältniss herausstellen zu können, welches die Kieselsäure dazu zeigt. In der ersten Analyse sind hiernach 2,95, 0,70, 0,28 Magnesia für 5,31 Eisenoxydul, 1,25 Manganoxydul, 0,39 Kalkerde und in der zweiten Analyse 4,40 und 1,49 Magnesia für 7,92 Eisenoxydul und 2,64 Manganoxydul einzusetzen, so dass nun die beiden Analysen zu

Kieselsäure . .	73,25	47,35
Thonerde . .	10,27	10,27
Magnesia . .	47,70	30,62
Wasser . . .	5,66	6,28

führen. Diese Zahlen zeigen nun unzweifelhaft das Gemenge an, indem man sieht, dass das Wasser und die Thonerde zusammengehören und das Magnesia-Silicat in der einen Probe bedeutend reichlicher enthalten war, als in der anderen. Man kann hiernach nicht das Mineral als *eine* Species betrachten, sondern es ist ein Gemenge *zweier*. Die Berechnung giebt in

1. 24,42 S̈i, 23,85 Ṁg, 2 Ä̇l, 6,29 Ḣ
2. 15,78 „ 15,31 „ 2 „ 6,98 „

Das Silicat giebt für sich in 1. 0,977 Ṁg in 2. 0,970 Ṁg auf 1 S̈i, entspricht also der Formel ṘS̈i, während die Thonerde auf 1 Ä̇l 3,15 in 1., 3,49 Ḣ in 2. enthält, was der Formel $\dot{H}_3\ddot{Al}$ entspricht, und wenn man auf die Beschreibung zurücksieht, so würden die Blättchen den beigemengten *Hydrargillit*, die Fasern das Silicat *Enstatit* ṀgS̈i andeuten, wogegen bei mangelnder Ausbildung der Unterschied nicht gesehen werden kann.

Die geringen Unterschiede im Wassergehalt sind bei der angegebenen Beschaffenheit des Minerals ganz ohne Belang. Die Formel des Hydrargillit würde in 1. 3,85 p.C. Wasser anstatt 4,04 und in 2. 5,40 Wasser anstatt 6,28 erfordern, desgleichen zeigt auch die den Basen entsprechende nach der Formel $\dot{R}\breve{S}i$ berechnete Kieselsäure 51,07 in 1. und 45,93 in 2., anstatt der gefundenen 52,28 und 47,35, dass nur ein höchst geringer Unterschied in den Basen vorliegt, wie deren Mengen hätten entsprechend der gefundenen Kieselsäure, gefunden werden sollen, da offenbar die Kieselsäure genauer bestimmt werden konnte als die Basen.

Berechnet man daher die Basen nach der gefundenen Kieselsäure, so würden die Analysen bei einem Gemenge von Enstatit und Hydrargillit ergeben haben müssen:

	1.	2.
Kieselsäure . .	52,28	47,35
Thonerde . .	7,33	10,27
Magnesia . .	31,98	25,49
Eisenoxydul .	3,88	8,16
Manganoxydul .	0,91	2,72
Kalkerde . .	0,29	—
Wasser . . .	3,85	5,40
	100,52	99,39

Wenn hiernach dieses Neolith genannte Mineral nicht als selbstständige Species angesehen werden kann, so bleibt es doch, Dank der genauen Untersuchung Scheerer's ein wissenschaftlich interessantes Vorkommen.

Mit demselben stellte Th. Scheerer ein früher von Kersten beschriebenes und analysirtes Mineral zusammen, welches sich sternförmig krystallinisch im Bruch, krustenartig in der Grube Himmelfahrt bei Freiberg in Sachsen bildet und 25,01 Manganoxyd, 22,90 Eisenoxyd, 18,98 Kieselsäure und 33,00 Wasser enthält. Als Neubildung kann es wohl jenem an die Seite gestellt werden, als Species aber nicht. Jedenfalls wäre wohl eine neue Analyse desselben erwünscht, da die obigen Zahlen zu keiner annehmbaren Formel zu führen scheinen. Die Berechnung giebt 3,166 $\ddot{M}n$, 2,862 $\ddot{F}e$, 36,667 $\dot{H}$, 6,327 $\breve{S}i$ oder 6,028 $\ddot{R}$ u. s. f., oder in annähernd ganzen Zahlen 3 $\ddot{R}$, 18 $\dot{H}$, 3 $\breve{S}i$, oder 1 $\ddot{R}$, 6 $\dot{H}$, 1 $\breve{S}i$.

Es dürfte jedoch wahrscheinlich sein, dass das Mineral Mangan- und Eisenoxydul anstatt der Oxyde enthalten habe.

Später beschrieb Th. Scheerer in dem Aufsatze über den polymeren Isomorphismus (Pogg. Ann. 84, 321) als Neolith ein Mineral von Eisenach, welches Blasenräume in dem Basalt der Stoppelskuppe ausfüllt, theils gelblich, theils grünlichweiss ist, meist schwach durchscheinend das Aussehen des Steinmarkes oder Specksteines hat. Schon das Aeussere dieses Minerals spricht nicht für die Uebereinstimmung mit dem früher Neolith genannten Minerale, wenn auch Th. Scheerer dieselbe Formel nach seiner Theorie des polymeren Isomorphismus daraus entwickelte. Es wurde von Richter 1. und von Scheerer 2. und 3. analysirt und ergab:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	51,44	51,35	51,16
Thonerde . .	8,79	9,02	9,61
Magnesia . .	31,11	30,19	29,65
Eisenoxyd . .	0,88	—	—
Eisenoxydul .	—	0,79	0,82
Kalkerde . .	2,00	1,93	1,91
Wasser . . .	6,50	6,50	6,50
	100,72	99,78	99,65

Bei dem ersten Blick auf diese Zahlen scheint es, als ob diese Analysen zu einer unter sich übereinstimmenden Formel führen könnten, doch zeigt eine einfache Berechnung, dass diess nicht der Fall ist und dass das analysirte Mineral nicht ein gleichartiges Ganzes darstellt. Bei dieser Berechnung wird aber das von Richter angegebene Eisenoxyd als Oxydul in Berechnung gebracht, weil Scheerer auch in beiden Eisenoxydul angab.

Berechnet man nämlich obige Analysen auf gleichen Thonerdegehalt, so ergeben sie:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	56,24	54,71	51,16
Thonerde . .	9,61	9,61	9,61
Magnesia . .	34,01	32,16	29,65
Eisenoxydul .	0,87	0,84	0,82
Kalkerde . .	2,19	2,06	1,91
Wasser . . .	7,11	6,92	6,50

und wenn man der leichteren Uebersicht wegen Magnesia in

entsprechender Menge für Eisenoxydul und Kalkerde in Rechnung bringt:

	1.	2.	3.
Kieselsäure .	56,24	54,71	51,16
Thonerde . .	9,61	9,61	9,61
Magnesia . .	36,05	34,10	31,47
Wasser . . .	7,11	6,92	6,50

Diese letzteren Zahlen zeigen nun deutlich, dass, so wenig auch die Proben abweichen, ein wasserhaltiges Magnesia-Silicat mit einer Thonerdeverbindung gemengt ist, weil mit der zunehmenden Magnesia der Gehalt an Kieselsäure und Wasser zunimmt, doch dürfte es nicht angemessen erscheinen, die Berechnung weiter fort zu führen, um die beiden Silicate zu ermitteln, weil die Analyse Richter's nicht dasselbe Verhältniss der Zunahme zeigt, wie die beiden Scheerer's untereinander. Wollte man sich nur an diese halten, so ergeben sie die Aequivalent-Verhältnisse:

2. 18,24 S̈i, 1,87 Ä̈l, 17,05 Ṁg, 7,69 Ḣ
3. 17,05 „ 1,87 „ 15,73 „ 7,22 „

oder: 2. 19,51 S̈i, 2,00 Ä̈l, 18,23 Ṁg, 8,22 Ḣ
3. 18,24 „ 2,00 „ 16,82 „ 7,72 „

und wenn man aus beiden 2 Ä̈l, 2 S̈i, 2 Ḣ hinwegnimmt, so bleiben in

2. 17,51 S̈i, 18,23 Ṁg, 6,22 Ḣ
3. 16,24 „ 16,82 „ 5,72 „

oder in: 2. 3 S̈i, 3,12 Ṁg, 1,09 Ḣ
3. 3 „ 3,11 „ 1,06 „

woraus man wenigstens ersieht, dass man ohne Zwang das Mineral bei beiden Proben zerlegen kann und zwar in das vorherrschende Magnesia-Silicat mit 3 S̈i, 3 Ṁg, 1 Ḣ und in das untergeordnete Thonerde-Silicat mit 1 S̈i, 1 Ä̈l, 1 Ḣ, wie es bei der Zersetzung eines basaltischen Gesteins und der angegebenen Neubildung sehr nahe liegt. Wenn man wollte, könnte man dieses Magnesia-Silicat Neolith nennen. Wie sich dazu die von Sandberger, Porth und Herter angegebenen Neolithe verhalten, kann man in Ermangelung von Analysen derselben nicht sagen.

III.

Mittheilungen über den Pyrophyllit, Hydrargillit, Pennin, Chlorit und Klinochlor.

Von

Prof. Dr. A. Kenngott.

C. Rammelsberg hat in seinem Handbuche der Mineralchemie es unbestimmt gelassen, wie die Zusammensetzung des Pyrophyllit aufzufassen sei und es als wahrscheinlich ausgesprochen, dass derselbe von der Zersetzung eines Doppelsilicates herstamme; doch scheint es nicht, dass er damit gemeint haben wollte, man könne den Pyrophyllit als eine Pseudomorphorse betrachten, wogegen sein ganzes Aussehen und seine vollkommene Spaltbarkeit spricht. Es schien mir daher zweckmässig, die vorhandenen Analysen einer vergleichenden Berechnung zu unterwerfen, um zu ersehen, ob eine Formel aufzustellen sei.

Analysirt wurde Pyrophyllit:
von Pyschminsk am Ural von Hermann 1.
von Spaa in Belgien von Rammelsberg 2.
von Westana auf Schonen von Berlin 3. und 4.
aus Chesterfield Cty. in Süd-Carolina von Genth 5. und 6.

Die Resultate sind folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure . .	59,79	66,14	67,77	65,61	64,82	66,01
Thonerde . .	29,46	25,87	25,17	26,09	28,48	28,52
Wasser . . .	5,62	5,59	5,82	7,08	5,25	5,22
Magnesia . .	4,00	1,49	0,26	0,09	0,33	0,18
Kalkerde . .	—	0,39	0,66	0,69	0,55	0,23
Manganoxydul .	—	—	0,50	0,09	—	—
Eisenoxyd . .	1,80	—	0,82	0,70	0,96	0,87
	100,67	99,48	101,00	100,35	100,39	101,03

Berechnet man alle Analysen auf gleichen Thonerdegehalt, so ergeben sie:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure . .	52,16	65,71	69,19	64,63	58,19	59,48
Thonerde . .	25,70	25,70	25,70	25,70	25,70	25,70
Wasser . . .	4,90	5,55	5,94	6,97	4,74	4,70

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Magnesia . .	3,49	1,48	0,27	0,09	0,30	0,16
Kalkerde . .	—	0,39	0,67	0,68	0,50	0,21
Manganoxydul .	—	—	0,51	0,09	—	—
Eisenoxyd . .	1,57	—	0,84	0,69	0,86	0,79

Hieraus ersieht man, dass sie ziemlich differiren und wenn man sie nach dem steigenden Kieselsäuregehalte ordnet, so zeigen sie:

	1.	5.	6.	4.	2.	3.
Kieselsäure . .	52,16	58,49	59,48	64,63	65,71	69,19
Thonerde . .	25,70	25,70	25,70	25,70	25,70	25,70
Wasser . . .	4,90	4,74	4,70	6,97	5,55	5,94
Magnesia . .	3,49	0,30	0,16	0,09	1,48	0,27
Kalkerde . .	—	0,50	0,21	0,68	0,39	0,67
Manganoxydul .	—	—	—	0,09	—	0,51
Eisenoxyd . .	1,57	0,86	0,79	0,69	—	0,84

dass der zunehmende Gehalt an Kieselsäure nicht mit den übrigen Bestandtheilen in Verhältniss steht, höchstens mit dem Wasser, wenn man berücksichtigt, dass die beiden Analysen 3. u. 4. denselben Pyrophyllit betreffen und bei besonderen Bestimmungen des Wassergehaltes desselben 5,62 bis 7,29 p.C. gefunden wurden.

Magnesia, Kalkerde, Manganoxydul und Eisenoxyd beziehen sich, wie auch C. Rammelsberg vermuthete, auf Beimengungen und um eine annähernde Beurtheilung herbeizuführen, kann man, wie die öfters gelbliche Färbung vermuthen lässt, das Eisenoxyd in Verbindung mit Wasser als Limonit in Abzug bringen und die anderen Basen als Magnesia berechnen. Hierdurch erhalten wir für obige Zahlen:

	1.	5.	6.	4.	2.	3.
Kieselsäure . .	52,16	58,49	59,48	64,63	65,71	69,19
Magnesia . .	3,49	0,66	0,31	0,62	1,75	1,04
Wasser . . .	4,64	4,60	4,57	6,85	5,5	5,80

oder wenn wir die Aequivalente dafür setzen auf 5 Äl:

Ṡi =	17,39	19,49	19,83	21,54	21,90	23,06
Ṁg =	1,75	0,33	0,16	0,31	0,88	0,52
Ḣ =	5,15	5,11	5,08	7,61	6,17	6,44

Da die beiden Analysen 3. und 4. einerseits und die beiden Analysen 5. und 6. andererseits sich auf denselben Pyrophyllit beziehen, so kann man daraus die Mittel nehmen und erhalten auf 5 Äl:

	1.	5. u. 6.	2.	3. u. 4.
$\ddot{S}i$ =	17,39	19,66	21,90	22,30
$\dot{M}g$ =	1,75	0,24	0,88	0,41
$\dot{H}$ =	5,15	5,09	6,17	7,02

oder auf 1 $\ddot{A}l$:

$\ddot{S}i$ =	3,48	3,93	4,38	4,46
$\dot{M}g$ =	0,35	0,05	0,18	0,08
$\dot{H}$ =	1,05	1,02	1,24	1,40

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass das Resultat der Hermann'schen Analyse mit den anderen nicht in Zusammenhang gebracht werden kann, während die anderen einander sehr nahe stehen und zu der sehr wahrscheinlichen Formel $\ddot{A}l\ddot{S}i_3 + \dot{H}\ddot{S}i$ führen, welche C. F. Naumann (dessen Elemente der Mineralogie 276) gab. Dieselbe erfordert das Verhältniss des Sauerstoffes in $\ddot{S}i$ und in $\dot{H}$ und $\ddot{A}l$ = 2 : 1 und da dasselbe in

5. u. 6.	2.	3. u. 4.
2 : 1,04	1,01	1,005

ist, während in 1. dasselbe 2 : 1,26 hervorgeht, so sieht man auch hieraus, dass für den Pyrophyllit von Pyschminsk eine neue Analyse wünschenswerth ist.

Die Formel $\ddot{A}l\ddot{S}i_3 + \dot{H}\ddot{S}i$ erfordert in 100 Theilen:

Thonerde . . .	28,49
Kieselsäure . .	66,52
Wasser . . .	4,99

und man ersieht daraus, wie nahe die Analysen 2 bis 6 diesen Zahlen stehen und wie mit dem Pyrophyllit die beiden von Walmstedt und Brush analysirten, früher zu Agalmatolith gerechneten Substanzen zusammengehören, welche

	W.	B.
Thonerde . .	28,58	28,97
Eisenoxyd . .	0,09	
Kieselsäure . .	65,96	65,95
Wasser . . .	5,16	5,48
Kalkerde . .	0,18	0,22
Magnesia . .	0,15	—
Alkali . . .	—	0,25
	100,12	100,88

ergaben. Die grüne Färbung einzelner mag durch etwas beigemengtes wasserhaltiges Magnesia-Eisenoxydul-Silicat erzeugt sein.

Nachdem ich oben (S. 7) nachgewiesen hatte, dass der mit dem Gibbsit von Richmond vorkommende *Richmondit* als Species mit der Formel $\dot{H}_3\ddot{Al} + \dot{H}_5\ddot{\ddot{P}}$ festzuhalten sei, zeigte mir auch die Berechnung der Analyse, welche R. Hermann (dies. Journ. **40**, 11) von dem *Hydrargillit* im Talkschiefer der Schischimskaja Gora mittheilte, dass derselbe mit etwas Richmondit gemengt ist. Hermann fand nämlich darin:

Thonerde . . .	64,03
Wasser . . .	34,54
Phosphorsäure .	1,43

Auf 1,43 Phosphorsäure kommen nach der Formel des Richmondit 1,03 Thonerde und 1,45 Wasser. Werden diese abgezogen, so bleiben 63,00 Thonerde und 33,09 Wasser, für den Hydrargillit und 63,00 Thonerde erfordern genau 33,09 Wasser, um Hydrargillit zu bilden, wonach also jener Hydrargillit 3,91 p.C. Richmondit beigemengt enthielt und die Formel des Richmondit eine neue Bestätigung erhält.

Nachdem Herr Dr. V. Wartha, wie ich in meinem Buche (die Minerale der Schweiz, S. 288) mittheilte, die für Byssolith gehaltenen den Pennin begleitenden feinen nadel- bis haarförmigen Kryställchen analysirt und darin 54,000 Kieselsäure, 25,366 Kalkerde, 17,720 Magnesia, 2,736 Eisenoxydul, 0,535 Thonerde, 0,450 Glühverlust und Spuren von Mangan gefunden hatte, wonach dieselben dem Diopsid angehören, theilte er (dies. Journ. **99**, 84) zwei Analysen von Pennin desselben Fundortes, vom Findelengletscher bei Zermatt mit:

	1.	2.	Mittel
Kieselsäure . .	32,16	32,87	32,51
Thonerde . . .	14,81	14,29	14,55
Eisenoxydul . .	4,97	4,94	4,96
Magnesia . . .	33,99	34,03	34,01
Wasser	14,07	14,07	14,07
	100,00	100,20	100,10

Der Pennin zu Analyse 1. war frei von Kalkerde, die Magnesia wurde aus dem Verluste berechnet, der zu 2. enthielt 0,21 p.C. Kalkerde, welche zur Magnesia gerechnet wurde. Da nun die Kalkerde von dem beigemengten Diopsid

herrührt und derselbe, das Eisenoxydul zur Magnesia gerechnet, 0,21 Kalkerde, 0,15 Magnesia, 0,45 Kieselsäure erfordert, so müssten diese Zahlen (0,21 Kalkerde auch = 0,15 Magnesia gerechnet, also 0,30 Magnesia) abgezogen werden, wonach für den Pennin 32,42 Kieselsäure, 14,29 Thonerde, 4,94 Eisenoxydul, 33,73 Magnesia, zusammen 85,38 bleiben, anstatt 86,13 obiger Analyse. Bei dem Wassergehalt 14,07 würden 85,93 p.C. Rest bleiben und wenn nun die 85,38 auf 85,93 umgerechnet werden, so ergäbe die 2. Analyse und das Mittel daraus und aus obiger erster:

	2.	Mittel
Kieselsäure . . .	32,63	32,40
Thonerde . . .	14,38	14,60
Eisenoxydul . . .	4,97	4,97
Magnesia	33,95	33,97
Wasser	14,07	14,07
	100,00	100,01

Hiernach reihen sich diese Analysen an die früheren des Pennin, den höchsten Gehalt an Thonerde ergebend. Sie veranlassten mich, noch einmal die Pennin-Analysen zu vergleichen, um zu einer endgiltigen Formel zu gelangen. Wir besitzen nämlich nachfolgende Analysen: 1. des von Zermatt nach E. Schweizer (Mittel aus 2 Analysen), 2. des aus dem Nikolaithale (also ebendaher) nach A. Mac Donnel, 3. des von der Rympfischweng am Findelengletscher bei Zermatt von V. Merz, 4. des von Zermatt nach Marignac (Mittel aus 2 Analysen), 5. des aus dem Binnenthale nach Marignac, 6. des von der Rimpfischweng nach F. Piccard, 7. des vom Findelengletscher nach Wartha (Mittel aus 2 Analysen).

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
33,45	33,64	33,37	33,38	33,40	33,95	32,40	Kieselsäure
9,51	10,64	11,36	13,33	13,39	13,46	14,60	Thonerde
32,69	34,95	35,37	34,39	33,56	33,71	33,97	Magnesia
11,33	8,83	7,96	5,25 *)	6,62	5,51 *)	4,97	Eisenoxydul
12,04	12,40	11,94	12,77	12,38	12,52	14,07	Wasser
99,02	100,46	Spur	0,16 **)	—	0,22 **)	—	Chromoxydul
		100,00	99,28	99,35	99,37	100,01	

*) Das gefundene Eisenoxyd als Eisenoxydul berechnet.

**) Das gefundene Chromoxyd als Oxydul berechnet.

Die Berechnung, wobei das Chromoxydul zum Eisenoxydul gerechnet ist, führt zu:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
S̈i =	11,15	11,21	11,12	11,13	11,13	11,32	10,80
Ä̇l =	1,85	2,07	2,21	2,59	2,61	2,62	2,84
Ḟe =	3,15	2,45	2,21	1,50	1,84	1,59	1,38
Ṁg =	16,34	17,07	17,68	17,19	16,78	16,85	16,98
Ḣ =	13,38	13,78	13,80	14,19	13,75	13,91	15,63

oder wenn man alle Analysen auf gleichen Kieselsäuregehalt 12 S̈i berechnet:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
S̈i =	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Ä̇l =	1,99	2,22	2,38	2,79	2,81	2,78	3,16
Ḟe =	3,39	2,62	2,38	1,62	1,97	1,69	1,53
Ṁg =	17,59	18,27	19,08	18,53	18,09	17,86	18,87
Ḣ =	14,40	14,75	14,90	15,30	15,73	14,75	17,36

Bei dem Anblick dieser Zahlen könnte man unwillkürlich veranlasst werden, an ein Vertreten der Thonerde durch Eisenoxyd zu denken, weil mit dem steigenden Thonerdegehalt der Eisenoxydulgehalt abnimmt, doch wenn man probeweise das Oxydul in Oxyd umänderte und zur Thonerde fügte, so würde die Reihe:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
3,68	3,53	3,57	3,58	3,63	3,79	3,92

verglichen mit der Reihe, welche probeweise Magnesia und Eisenoxydul summirt enthält:

20,98 20,89 21,46 20,15 19,55 20,06 20,40

zeigen, dass man dem Eisenoxydul, welches auch durch die Mehrzahl der Analysen constatirt ist, den Vorzug geben muss.

Da es jedoch offenbar auffällt, dass trotz des schwankenden Thonerdegehaltes der Magnesiagehalt (inclusive Eisenoxydul) ziemlich constant ist, und man nicht anzunehmen berechtigt ist, dass der schwankende Thonerdegehalt Fehlern bei der Bestimmung zuzuschreiben sei, welche sich in anderer Weise geltend machen würden, so glaube ich, dass, wie die später resultirende Formel zeigen wird, das Magnesia-Silicat Ṁg S̈i durch Ä̇l vertreten wird, gerade wie in Eisenoxyd beispielsweise Ḟe T̈i als Stellvertreter angenommen wird.

Bei dieser Voraussetzung können wir Ä̇lÄ̇l entsprechend Ṁg und S̈i einsetzen und es ergeben dann die Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
S̈i =	13,99	14,22	14,38	14,79	14,78	14,81	15,16
Ṁg =	22,97	23,11	23,84	22,94	22,33	22,87	23,56
Ḣ =	14,40	14,75	14,90	15,30	14,75	15,73	17,36

oder auf 2 S̈i alle umgerechnet:

S̈i =	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ṁg =	3,28	3,25	3,32	3,10	3,02	3,08	3,11
Ḣ =	2,07	2,08	2,08	2,07	1,99	2,12	2,29

Aus diesen Verhältnissen kann man wohl ohne Anstand entnehmen, dass der Pennin zu betrachten ist als $\dot{M}g\dot{H}_2$ + ṀgS̈i, worin Ä̈l als wechselnder Stellvertreter von ṀgS̈i vorkommt.

Zu dieser Formel führt auch das früher Talk genannte Mineral von Snarum in Norwegen, welches C. Rammelsberg analysirte und darin 34,88 Kieselsäure, 12,48 Thonerde, 54,02 Magnesia, 5,23 Eisenoxydul, 13,68 Wasser fand. Die Berechnung giebt 11,63 S̈i, 2,43 Ä̈l, 17,01 Ṁg, 1,45 Ḟe, 15,20 Ḣ und bei gleicher Durchführung bezüglich der Thonerde auf 2 S̈i, 2,97 Ṙ und 2,16 Ḣ.

Wenden wir uns zu den *Chlorit* genannten Mineralen, unter welchen der *Leuchtenbergit* obenan steht, welcher optisch einachsig und negativ wie die Pennine ist, so würde zunächst dieser, von der Schischimskaja Gora bei Slatoust am Ural stammend, und nach Hermann's Analyse 32,35 Kieselsäure, 18,00 Thonerde, 32,29 Magnesia, 4,37 Eisenoxydul, 12,50 Wasser enthaltend bei der Berechnung 10,78 S̈i, 3,50 Ä̈l, 16,15 Ṁg, 1,21 Ḟe, 13,98 Ḣ und schliesslich auf 2 S̈i, 2,92 Ṙ und 1,95 Ḣ ergeben. Als Pennin betrachtet, würde er der an Thonerde reichste und an Eisenoxydul ärmste den Schluss derselben bilden, während das Mineral von Snarum in obiger Reihenfolge zwischen 3 und 4 zu stehen käme.

Von *Chlorit* besitzen wir nachfolgende Analysen: 1. des vom St. Gotthard nach Varrentrapp, 2. des von St. Christophe im Thale von Bourg d'Oisans im Dauphiné nach Marignac, 3. des von Gumuch Dagh in Klein-Asien nach L. Smith, 4. des aus dem Zillerthale in Tirol nach F. v. Kobell, 5. des von Rauris im Pinzgau nach demselben, 6. des von den Bergen der sieben Seen bei Allemont im Dauphiné Marignac, 7. des vom Greiner in Tirol nach F. v. Kobell, 8. des von den

Grabner Wiesen in Ober-Steiermark nach K. v. Hauer, 9. des vom St. Gotthard nach C. Rammelsberg, 10. des von der Steele's Grube in Montgomery Cty. in Nord-Carolina in den Vereinigten Staaten Nordamerikas nach F. A. Genth, 11. des dem Aphrosiderit ähnlichen Minerals von der Rotheisensteingrube Bonscheuer bei Muttershausen in Nassau nach E. Erlenmeyer.

	Kieselsäure	Thonerde	Magnesia	Eisenoxydul	Wasser
1.	25,367	18,496	17,086	28,788	8,958
2.	26,88	17,52	13,84	29,76	11,33
3.	27,20	18,62	17,64	23,21	10,61
4.	27,32	20,69	24,89	15,23 *)	12,00
5.	26,06	18,47	14,69	26,87 **)	10,45
6.	27,14	19,19	16,78	24,76	11,50
7.	26,51	21,81	22,83	15,00	12,00
8.	26,08	20,27	10,00	32,91	10,06
9.	25,12	22,26	17,41	23,11 ***)	10,70
10.	24,90	21,77	12,78	28,35 †)	10,59
11.	25,72	20,69	11,70	27,79 ††)	10,05

Die Berechnung der Aequivalente ergiebt:

	$\ddot{S}i$	$\ddot{A}l$	$\dot{M}g$	$\dot{F}e$	$\dot{H}$
1.	8,456	3,598	8,542	7,997	9,957
2.	8,96	3,41	6,92	8,27	12,59
3.	9,07	3,62	8,82	6,45	11,79
4.	9,11	4,03	12,44	4,36 †††)	13,33
5.	8,69	3,59	7,34	7,64 †††)	11,61
6.	9,05	3,73	8,39	6,88	12,78
7.	8,84	4,24	11,41	4,17	13,33
8.	8,69	3,91	5,00	9,14	11,18
9.	8,37	4,33	8,70	6,69 †*)	11,89
10.	8,30	4,23	6,39	8,20 †††)	11,77
11.	8,57	4,02	5,85	8,72 †*)	11,17

Berechnen wir diese Analysen sogleich in der Weise, dass wie bei dem Pennin angegeben wurde $\ddot{A}l = \dot{A}l$. $\ddot{A}l$ als Stellvertreter von $\dot{R}\ddot{S}i$ betrachtet wird, so ergeben sie:

*) und 0,47 Manganoxydul.
**) und 0,62 Mn, 2,24 Unzersetztes.
***) und 1,09 Eisenoxyd.
†) und 1,15 Manganoxydul.
††) und 4,01 Eisenoxyd.
†††) mit Mn.
†*) mit Einrechnung des angegebenen Eisenoxydes.

	$\ddot{S}i + \ddot{A}l$	$\dot{R} + \dot{A}l$	$\dot{H}$
1.	12,054	20,137	9,957
2.	12,37	18,60	12,59
3.	12,69	18,89	11,79
4.	13,14	20,83	13,33
5.	12,28	18,57	11,61
6.	12,78	19,00	12,78
7.	13,08	19,82	13,33
8.	12,63	18,08	11,18
9.	12,60	19,72	11,89
10.	12,53	18,82	11,77
11.	12,59	19,59	11,17

und wenn überall $2\ddot{S}i$, oder $2(\ddot{S}i,\ddot{A}l)$ gerechnet wird:

1.	2 $\ddot{S}i$	3,24 $\dot{R}$	1,65 $\dot{H}$
2.	2 „	3,01 „	2,04 „
3.	2 „	2,98 „	1,86 „
4.	2 „	3,17 „	2,03 „
5.	2 „	3,02 „	1,89 „
6.	2 „	2,97 „	2,00 „
7.	2 „	3,03 „	2,04 „
8.	2 „	2,86 „	1,77 „
9.	2 „	3,13 „	1,90 „
10.	2 „	3,00 „	1,88 „
11.	2 „	3,11 „	1,77 „

Hieraus ergiebt sich also wieder dieselbe Formel, wie bei dem Pennin $\dot{R}\dot{H}_2 + 2\dot{R}\ddot{S}i$, worin die Thonerde $\ddot{A}l$ einen Theil des Silicates $\dot{R}\ddot{S}i$ vertritt. Ich muss gestehen, dass ich mit einem gewissen Bedenken an die Berechnung der Analysen ging und durch das Resultat um so mehr überrascht wurde.

Wenn nun *Pennin* und *Chlorit*, beide als hexagonal krystallisirende Species dieselbe Formel $\dot{R}\dot{H}_2 + 2\left\{\begin{matrix}\dot{R}\ddot{S}i \\ \ddot{A}l\end{matrix}\right.$ ergeben haben, so würde die Frage sein, worin sie sich als Species eines und desselben Genus unterscheiden. Rechnet man den Leuchtenbergit noch zu dem Pennin, so ist der Pennin wesentlich $\dot{M}g\dot{H}_2 + 2\dot{M}g\ddot{S}i$, worin $^1/_7$ bis $^1/_4$ des Silicates $\dot{M}g\ddot{S}i$ durch $\ddot{A}l$ vertreten ist, während $^1/_6$ bis $^1/_{14}$ der Magnesia durch Eisenoxydul vertreten ist. Im Chlorit würde ungefähr die Hälfte des Silicates $\dot{M}g\ddot{S}i$ durch $\ddot{A}l$ vertreten sein, während etwa $^1/_4$ bis $^2/_3$ der Magnesia durch Eisenoxydul vertreten ist, indem bei Penninen der Thonerdegehalt von etwa 10 bis 18 p.C.,

bei Chloriten 18 bis 22 p.C., bei Penninen der Eisenoxydulgehalt von etwa 11 bis 4 p.C., bei Chloriten 15 bis 30 p.C. gefunden wurde. Der Pennin würde sich zum Chlorit verhalten, wie der Diopsid zum Augit.

Zum Chlorit würden noch zwei Minerale zu rechnen sein, deren Analysen nur annähernd zu obiger Formel führen, nämlich ein als fasriger Chlorit bezeichnetes aus dem Porphyr von la Grève bei Mielin in den Vogesen, analysirt von Delesse, und ein chloritähnliches Mineral von Planitz bei Zwickau in Sachsen, analysirt von demselben. Ihre Analysen ergaben:

Kieselsäure . .	31,07	29,45
Thonerde . .	15,47	18,25
Magnesia . .	19,14	15,32
Eisenoxydul .	19,86	22,47
Kalkerde . .	0,46	0,45
Wasser . . .	11,55	12,57

und die Berechnung führt zu:

10,36 Si 3,01 Äl		13,37 Si, Äl	2
9,57 Mg 5,52 Fe 0,16 Ca	15,25	18,26 R, Äl	2,73
12,83 H		12,83 H	1,92
9,82 Si 3,55 Äl		13,37 Si, Äl	2
7,66 Mg 6,24 Fe 0,16 Ca	14,06	17,61 R, Äl	2,63
13,97 H		12,97 H	2,07

doch die Beschaffenheit solcher Substanzen verspricht nicht immer ein genaues Resultat, wie man auch schon aus den oben angeführten Analysen vom St. Gotthard nach Varrentrapp und Rammelsberg ersah.

Auch die vom Chlorit getrennten *Klinochlore* ergeben die gemeinsame Formel. Berechnen wir in gleicher Weise die nachfolgenden Analysen des Klinochlors: 1. des von der Mineralgrube Achmatowsk am Ural nach H. v. Struve (Mittel aus 2 Analysen), 2. des vom Schwarzenstein im Zillerthal in Tirol

nach F. v. Kobell, 3. des vom Passe Pertuis bei Liesey in den Vogesen nach Delesse, 4. des von Markt Leugast bei Bayreuth nach F. v. Kobell, 5. des vom Flusse Balsehoi Iremel im District Slatoust am Ural nach R. Hermann, 6. des aus dem Zillerthal in Tyrol nach Brüel, 7. des von Achmatowsk nach F. v. Kobell, 8. des von demselben Fundorte nach Varrentrapp, 9. des aus Chester Cty. in Pennsylvanien nach W. J. Craw, 10. des von Mauléon in den Pyrenäen nach Delesse, 11. des aus dem Alathale in Piemont, nach Marignac, 12. des aus dem District Slatoust nach demselben, 13. des von Brosso im Alathale in Piemont nach Damour, welche ergaben:

	Kieselsäure	Thonerde	Magnesia	Eisenoxydul	Wasser
1.	31,58	13,75	35,94	5,38 *)	12,70
2.	32,68	14,57	13,11	5,97 **)	12,10
3.	33,23	14,78	30,76	5,65 ***)	10,21
4.	33,49	15,37	32,94	4,25 †)	11,50
5.	30,80	17,27	37,08	— ††)	12,30
6.	31,466	16,666	32,564	5,974 †††)	12,425
7.	31,14	17,14	34,40	3,85 †*)	12,20
8.	30,376	16,966	33,972	4,374	12,632
9.	31,344	17,467	33,44	— ††*)	12,599
10.	32,1	18,5	36,7	0,6	12,1
11.	30,01	19,11	33,15	— †††*)	12,52
12.	30,27	19,89	33,13	— *†)	12,54
13.	33,67	20,37	29,49	6,37	10,10

Die Berechnung der Aequivalente giebt mit Einrechnung des Eisenoxydes als Eisenoxydul, des Chromoxydes als Oxydul und dieser, sowie von Mn zu Fe und der Kalkerde zur Magnesia:

---

*) und 0,05 Kalkerde.
**) und 0,28 Manganoxydul, 1,02 Unzersetztes.
***) und 1,34 Chromoxydul, 1,39 Manganoxydul, 1,86 Kalkerde.
†) und 2,30 Eisenoxyd, 0,55 Chromoxyd.
††) und 1,37 Eisenoxyd.
†††) und 0,011 Manganoxydul.
†*) und 0,53 Manganoxydul, 0,85 Unzersetztes.
††*) und 3,855 Eisenoxyd, 1,686 Chromoxyd.
†††*) und 4,81 Eisenoxyd.
*†) und 4,42 Eisenoxyd.

	Si	Äl	Ṁg	Ḟe	Ḣ
1.	10,53	2,68	17,99	1,50	14,33
2.	10,89	2,80	16,55	1,74	13,44
3.	11,08	2,88	16,04	2,35	11,31
4.	11,16	2,99	16,47	1,90	12,78
5.	10,27	3,36	18,54	0,34	13,67
6.	10,49	3,24	16,28	1,66	13,81
7.	10,38	3,33	17,20	1,22	13,55
8.	10,125	3,30	16,99	1,22	14,03
9.	10,448	3,40	16,72	1,40	14,00
10.	10,7	3,60	18,35	0,17	13,44
11.	10,0	3,72	16,57	1,20	13,91
12.	10,09	3,87	16,56	1,11	13,93
13.	11,22	3,96	14,74	1,77	11,22

Berechnen wir diese Zahlen, welche an die des Pennin erinnern weiter in derselben Weise wie bei Pennin, Äl zerlegend in Ȧl und Äl und Äl zu S̈i, Ȧl zu Ṙ fügend, so ergeben sie:

	S̈i, Äl	Ṁg, Ḟe, Ȧl	Ḣ
1.	13,21	22,17	14,33
2.	13,69	21,09	13,44
3.	13,96	21,27	11,34
4.	14,15	21,36	12,78
5.	13,63	22,24	13,67
6.	13,73	21,18	13,81
7.	13,71	21,75	13,55
8.	13,43	21,81	14,03
9.	13,85	21,52	14,00
10.	14,30	22,12	13,44
11.	13,72	21,49	13,91
12.	13,96	21,54	13,93
13.	15,18	22,47	11,22

Wird schliesslich überall 2(S̈i, Äl) gesetzt, so erhält man:

1.	2	S̈i, Äl	3,36	Ṙ, Ȧl	2,17 Ḣ
2.	2	„	3,08	„	1,96 „
3.	2	„	3,05	„	1,62 „
4.	2	„	3,02	„	1,81 „
5.	2	„	3,26	„	2,01 „
6.	2	„	3,09	„	2,01 „
7.	2	„	3,17	„	1,97 „
8.	2	„	3,26	„	2,09 „
9.	2	„	3,11	„	2,02 „

10.	2 Si, Al	3,09	Ṙ, Al	1,89	Ḣ
11.	2 „	3,13	„	2,03	„
12.	2 „	3,09	„	1,99	„
13.	2 „	2,96	„	1,48	„

Man ersieht hieraus, dass auch die Klinochlore der allgemeinen Formel $\dot{M}g\dot{H}_2 + 2\dot{M}g\ddot{S}i$ entsprechen, worin eine wechselnde Menge von $\dot{M}g\ddot{S}i$ durch $\ddot{A}l$ ersetzt wird und wenig $\dot{M}g$ durch $\dot{F}e$, $\dot{C}r$ und $\dot{C}a$. In Betreff der letzteren dürfte noch einiger Zweifel zulässig sein und die Anwesenheit von $\dot{C}a$ durch Beimengung bedingt sein. Dass einzelne der obigen Analysen erheblicher abweichen, als man für wünschenswerth erachtet, darf hier um so weniger auffallen, so wenig wie bei den Chloriten, wenn man bedenkt, dass die analysirten Minerale von verschiedenen Fundorten und von verschiedener Güte gewesen sind, während bei dem Pennin von demselben Fundorte die Differenzen gleich sind, immerhin aber geringer als bei jeder anderen Formel. Bei den Klinochloren sieht man auch, dass die Resultate 1, 7, 8, 12, welche sich auf nahezu denselben Klinochlor beziehen, untereinander ebenso abweichen, wie die Klinochlore im Allgemeinen.

Wenn nun Pennine, Chlorite und Klinochlore bei derselben Berechnungsweise ihrer Analysen, deren Zahl sich auf 35 beläuft, anstatt $3\dot{M}g$ bei 17 Analysen 3,09 — 2,92, bei 26 Analysen 3,17—2,86, anstatt $2\dot{H}$ bei 21 Analysen 2,08—1,90, bei 29 Analysen 2,17—1,81 ergeben, so kann man das Resultat befriedigend nennen. Die grössten Differenzen 3,32 anstatt 3 bei Pennin desselben Fundortes, welcher überhaupt Schwankungen von 3,02—3,32 ergab, 3,36 anstatt 3 bei Klinochlor desselben Fundortes, welcher 3,09 — 3,36 ergab, 2,73 und 2,63 bei den beiden als wahrscheinlich zum Chlorit gehörig bezeichneten, 2,29 $\dot{H}$ anstatt 2 bei Pennin, der Schwankungen zwischen 1,99—2,29 zeigte, 1,65 bei Chlorit vom St. Gotthard, der auch 1,90 ergab, 1,62 bei einem Klinochlor, für den keine vergleichende Analyse vorliegt, und 1,48 für Klinochlor aus dem Alathale, der auch 2,03 ergab — lassen sich bei der Natur und dem Vorkommen der betreffenden Minerale sehr erklärlich finden und ausserdem darf man wohl auch die Analysen selbst verschieden werthen, weil die Trennung der

einzelnen Bestandtheile und die Bestimmung des Wassergehaltes gewissen Schwierigkeiten unterliegt.

Was schliesslich die von mir früher aufgestellte Formel der Pennin, Chlorit und Klinochlor genannten Minerale betrifft, welche ich aus den verschiedenen Analysen berechnete und welche gleichfalls schon dem wechselnden Verhältniss der Thonerde Rechnung trug, welcher ich aber die jetzt gefundene unbedingt vorziehe, so zeigt die Vergleichung, wie nahe sie dem jetzt erlangten Resultate der Berechnung liegt.

Ich berechnete damals die Formel $\dot{H}\ddot{A}l + m(3\dot{R}\dot{H} + 2\dot{R}\ddot{S}i)$ und diese ergiebt, wenn Kieselsäure $\ddot{S}i$ geschrieben wird $\dot{H}\ddot{A}l + m(5\,\dot{R}, 3\,\ddot{S}i, 3\,\dot{H})$ oder

$$3m\ddot{S}i + 1\ddot{A}l + 5m\dot{R} + (3m + 1)\dot{H} \text{ oder}$$

wenn $\ddot{A}l = \dot{R}\ddot{S}i$ angenommen in $\dot{A}l$ und $\ddot{A}l$ zerlegt wird

$$(3m + 1)\ddot{S}i,\dot{A}l + (5m + 1)\dot{R},\dot{A}l + (3m + 1)\dot{H} \text{ oder}$$

$$2\ddot{S}i,\ddot{A}l + \frac{10m + 2}{3m + 1}\dot{R}\dot{A}l + 2\dot{H}.$$

Nach der jetzigen Formel ist das Verhältniss $2\ddot{S}i,\ddot{A}l + 3\dot{R},\dot{A}l + 2\dot{H}$ berechnet worden und weil damals m schwankend von 2 bis 0,6 gefunden wurde, so würde die alte Formel 3,14 bis 2,86 $\dot{R},\dot{A}l$ ergeben haben, während die neue Berechnung zeigt, dass die wirklich vorkommenden Schwankungen in diesem Theile in allen drei Species gleichmässige sind und ebenso den Wassergehalt betreffen, daher mehr die Folge der Beimengungen oder der Bestimmung selbst sind. Ausserdem ist aber noch eine andere Ursache, welche mir die Formel $\dot{R}\dot{H}_2 + 2\dot{R}\ddot{S}i$, worin eine Vertretung von $\dot{R}\ddot{S}i$ durch $\ddot{A}l (= \dot{A}l . \ddot{A}l)$ die Pennin, Klinochlor und Chlorit genannten Minerale bedingt, vorzüglicher erscheinen lässt, nämlich der innige Zusammenhang, welcher durch diese Formulirung mit dem Vorkommen der Minerale hervortritt.

Der Serpentin nämlich hat die Formel $\dot{M}g\dot{H}_2 + 2\dot{M}g\ddot{S}i$, die Anwesenheit von Thonerde bedingt die Existenz des Pennin, Klinochlor, Chlorit und Kämmererit, welchen Mineralen die Formel $\dot{M}g\dot{H}_2 + 2\left\{\begin{matrix}\dot{M}g\ddot{S}i \\ \ddot{A}l\end{matrix}\right\}$ entspricht und welche sich durch wechselnden Thonerdegehalt charakterisiren, während

Ḟe, Ċr und Ṁn als Stellvertreter für Ṁg, sowie Ḟe in den Serpentinen vorhanden sind, die Anwesenheit von Kalkerde bedingt die Existenz des Diopsid $\left.\begin{matrix}\dot{M}g\\ \dot{C}a\end{matrix}\right\}\ddot{S}i$, dessen Formel unmittelbar in der allgemeinen Formel $\dot{R}\dot{H}_2 + \dot{R}\ddot{S}i$ liegt, sowie die Anwesenheit von Strahlstein genannten Amphibolen, welche entweder ebenso wie Augit nach der Formel $\dot{R}\ddot{S}i$ zusammengesetzt betrachtet oder nur wenig davon in der Zusammensetzung abweichend angesehen werden, die Granatformel $3\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}$ liegt jenen Silicaten auch nahe und die Anwesenheit des Kalkeisengranates mit Pennin, des Kalkthongranates mit Klinochlor ist interessant genug, um nur erwähnt werden zu dürfen, der Uebergang der Penninschiefer oder der Schiefer, welche aus Pennin und Strahlstein bestehen, in Serpentin, sowie noch andere paragenetische Verhältnisse weisen auf den unmittelbarsten Zusammenhang der genannten und noch anderer Minerale hin, und je übereinstimmender die Glieder sind, aus denen sie zusammengesetzt erscheinen, um so wahrscheinlicher sind ihre Formeln. Es sind daher auch die geringen Differenzen, welche Pennin, Klinochlor und Chlorit nach obiger Berechnung zeigten, um ihnen die Formel $\dot{M}g\dot{H}_2 + 2\left\{\begin{matrix}\dot{M}gS\ddot{i}\\ \ddot{A}l\end{matrix}\right.$ geben zu können, sehr leicht erklärlich, weil solche Minerale vorhanden sind, welche sie hervorrufen, und wenn man in dieser Richtung die Untersuchungen weiter fortsetzen wird, so werden diese gewiss dazu beitragen, zu zeigen, wie die paragenetischen Species auch bezüglich ihrer Zusammensetzung einander nahe liegen, um durch Schwankung in den anwesenden Mengen so oder so aufzutreten.

IV.

Analysen einiger neuer Mineralien.

Von

L. R. v. Fellenberg.

1) Grünes Mineral aus dem Berner Oberland.

Die Umstände des Fundes des Steines, dessen Analyse im Folgenden mitgetheilt werden soll, sind nicht genau bekannt; jedoch soll er auf der Moräne des unteren Grindelwaldgletschers aufgelesen, und durch den Sohn des Herrn Pfarrer Gerwer, früher in Grindelwald, jetzt in Spiez, demselben gebracht worden sein. In meine Hände kam der Stein mit der Bezeichnung eines grünen Talkes, und dafür konnte er nach seinem äusseren Ansehen gehalten werden, bis mir die chemische Analyse zeigte, dass er gar nicht in die Gruppe der Talkgesteine gehöre.

Die Farbe des Minerales ist helllauchgrün oder meergrün; sein Gefüge ist krystallinisch-wellig-schieferig: in der Richtung der Schiefern ziemlich leicht in unebene Stücke spaltbar; nach allen anderen Richtungen zeigt er sich zähe und wenig zerbrechlich; dagegen lassen sich kleinere Stücke und Splitter im Agatmörser ohne vorheriges Zerklopfen, leicht und ohne Geräusch zum feinsten weichen Mehle zerdrücken. Der Bruch ist splittrig bis schieferig. Das Mineral ist stark durchscheinend, in dünnen Blättchen fast durchsichtig, was der Oberfläche ein grün und weiss geflecktes Aussehen giebt.

Das Mineral ist nur auf frischen Bruchflächen mit einem merklichen Wachsglanze versehen. Seine Härte ist etwas geringer als die des Flussspathes, von dem es geritzt wird, etwa 3,7—3,8. Das specifische Gewicht, bei 14° R. mittelst kleiner Bruchstücke bestimmt, wurde = 2,85 gefunden.

Vor dem Löthrohre verhält es sich folgendermassen: Dünne Splitter der stärksten Gluth ausgesetzt schmelzen nicht, werden aber weiss und undurchsichtig, und runden sich an den schärfsten Kanten ein wenig ab. Wird Steinpulver mit Kobaltsolution befeuchtet und stark geglüht, so nimmt es eine

schön blaue Färbung an. Die Löthrohrflamme wird bei diesen Proben deutlich violett gefärbt, mit gelblichem Rande. Von Borax und Phosphorsalz wird das Mineral leicht zur farblosen Perle gelöst, letztere trüb von Kieselerde. Mit Soda schmilzt das Mineral zu einer trüben Schlacke zusammen. Von concentrirter Schwefelsäure wird das äusserst feingeriebene Steinpulver zwar langsam aber vollständig zersetzt. Eine durch Zersetzen mit Schwefelsäure vorgenommene qualitative Untersuchung des Minerales ergab als dessen Bestandtheile: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Kalkerde, Magnesia und Alkalien. Eine specielle Prüfung des Minerales auf Fluor, durch Schmelzen in einem Proberöhrchen mit geschmolzenem Phosphorsalz liess nicht die geringste Spur von Fluor erkennen.

Die genaue Erforschung des Minerales als eines neuen, erforderte die Ausführung von vier Analysen, um so mehr, als sich hartnäckig ein Ueberschuss von etwa 2% einstellte, dessen Grund ich trotz aller angewandten Mühe und Sorgfalt nicht ausfindig machen konnte, und der sich auch im Endergebniss wiederfindet.

Von den vier Analysen wurde eine durch Aufschliessen mit kohlensauren Alkalien, die zweite mittelst Fluorwasserstoffsäure, und die dritte und vierte durch Schmelzen mit Chlorcalcium ausgeführt.

A. Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien.

Ein Gramm äussert fein geriebenen Minerales wurde in einem kleinen Platintiegel abgewogen, derselbe wohlverschlossen in einen grössern gebracht, dessen leerer Raum mit Kohlenstückchen angefüllt, und welcher durch einen dichtschliessenden Deckel verschlossen war. Dieser wurde nun über der Plattner'schen Spinne der stärksten Gluth der Weingeistlampe ausgesetzt, und nach völligem Erkalten des innern Tiegels derselbe gewogen. Der Gewichtsverlust wurde als Wasser in Rechnung gebracht. Der Rand des äussern, sowie des innern Tiegels waren rein von einem weissen Beschlage, was die Abwesenheit von Fluor im Minerale bestätigt. Der geglühte Inhalt des Tiegels war nicht im Geringsten an Farbe verändert noch zusammengesintert. Er wurde hierauf mit

5 Grammen eines Gemenges aus gleichen Theilen von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse durch Salzsäure zersetzt und die Analyse nach üblicher Weise vollendet. Sowohl die Kieselsäure als die Thonerde wurden durch sorgfältiges Auswaschen, letztere durch mehrmaliges Auflösen in Salzsäure und Ausfällen durch Ammoniak auf den höchsten Grad der Reinheit gebracht, und die Kieselsäure durch Auflösen und Verflüchtigung mit Flusssäure auf ihre Reinheit geprüft.

B. Durch Auflösen in Flusssäure.

Ein Gramm Gesteinpulver wurde in einer Platinschale mit überschüssiger, schwach rauchender Flusssäure versetzt und nach mehrstündigem Stehen, nach Zusatz von reiner Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne verdunstet und ein Theil der Schwefelsäure weggeraucht. Die erkaltete Masse wurde mit Salzsäure befeuchtet, mit viel Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt, bis Alles bis auf einen kleinen, weissen, schweren Rückstand, der sich als schwefelsaure Baryterde erwies, klar aufgelöst war. Das klare Filtrat wurde nach üblichen Methoden weiter analysirt und Thonerde, Eisen- und Manganoxydul, Magnesia und Alkalien bestimmt.

C. Durch Schmelzen mit Chlorcalcium.

Je ein Gramm wurde, das eine Mal nach vorhergegangener Glühung zur Bestimmung des Wassers mit 0,5 Grm. reiner Kalkerde und 2,50 Grm. Chlorcalcium geschmolzen und nach der früher angegebenen Methode die Alkalien als Chlormetalle bestimmt. (Mittheilungen d. Berner naturforsch. Gesellsch. Nr. 595, pag. 125, Jahrgang 1865).

Da die zur Zersetzung des Minerales dienenden Reagentien rein waren, so wurde der Auslaugungsrückstand durch reine Salzsäure zersetzt, wobei er eine klare Gallerte bildete, und hierauf im Wasserbade vollständig eingetrocknet. Die mit Wasser behandelte Masse liess die Kieselsäure des Steines zurück, welche nach vollständigem Auswaschen dem Gewichte nach bestimmt und durch Flusssäure auf ihre Reinheit geprüft wurde. In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung wurden

die Thonerde, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul bestimmt, während selbstverständlich an eine Kalkerdebestimmung nicht zu denken war. Eben so wenig konnte in den beiden letzten Analysen die Bestimmung der Baryterde wiederholt werden, so dass nur die Bestimmungen der Kalkerde und der Baryterde, als von untergeordneterer Bedeutung, auf einer Wägung beruhen. Die erhaltenen Resultate ergeben nun:

	A.	B.	C.	
	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
Kieselsäure . .	46,83 p.C.	— p.C.	47,00 p.C.	46,60 p.C.
Thonerde . . .	36,00 „	34,00 „	35,60 „	35,00 „
Kali	— „	10,01 „	10,33 „	9,81 „
Natron . . .	— „	— „	— „	0,50 „
Kalkerde . . .	1,57 „	— „	— „	— „
Baryterde . .	— „	0,79 „	— „	— „
Magnesia . . .	0,97 „	0,33 „	— „	— „
Eisenoxydul . .	1,44 „	1,80 „	1,26 „	1,21 „
Manganoxydul .	0,50 „	0,74 „	0,93 „	0,83 „
Wasser . . .	5,50 „	— „	— „	5,00 „
	92,81 p.C.	47,67 p.C.	95,12 p.C.	98,95 p.C.

Die in den Analysen Nr. 2, 3 und 4 erhaltenen Alkalien waren als Chlormetalle bestimmt worden. Eine Chlorbestimmung, zum Zwecke der indirecten Analyse ergab bei Nr. 3 ein von dem Gehalte an Chlor, den das erhaltene Chlorkalium (als rein vorausgesetzt) geben sollte, so wenig differirendes Resultat, dass sowohl bei Nr. 2 als Nr. 3 die Base als Kali berechnet wurde. Das Chlorkalium der Analyse Nr. 4 wurde zur Controle der frühern Bestimmungen durch Platinchlorid gefällt, und das Kalium-Platindoppelsalz aufs Genaueste bestimmt, wobei sich im rein vermutheten Chlorkalium ein Natriumgehalt ergab. Dieser wurde bestätigt durch Evaporation und Zersetzung der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten alkoholischen Lösung, wobei Chlornatrium erhalten wurde. Auch das Chlorkalium der Analyse Nr. 3 wurde durch Platinchlorid gefällt und das erlangte Doppelsalz mit dem von Nr. 4 vereinigt, um gelegentlich einmal auf Rubidium und Caesium geprüft zu werden. Da nun bei allen drei Alkalibestimmungen die Zusammensetzung der Chlorüre gleich angenommen werden muss, so wurden nach den Mengenverhältnissen von Kali und Natron der Analyse

Nr. 4 die relativen Mengen dieser Basen auch bei Nr. 2 und 3 berechnet und davon das Mittel genommen. Vereinigen wir die in den 4 Analysen erhaltenen Resultate, und berechnen wir die Mittelwerthe derselben, und berücksichtigen ferner, dass in der Kalkerde der ersten Analyse die Baryterde der zweiten inbegriffen sein musste, so erhalten wir für die Zusammensetzung des Minerales von Grindelwald folgende Zahlen:

Kieselsäure	46,81 p.C.	24,30	
Thonerde	35,15 „	16,43	
Kali	9,68 „	1,64	
Natron	0,49 „	0,13	
Kalkerde	0,99 „	0,28	
Baryterde	0,79 „	0,08	2,87
Magnesia	0,65 „	0,26	
Eisenoxydul	1,43 „	0,32	
Manganoxydul . . .	0,75 „	0,16	
Wasser als Glühverlust	5,25 „	4,66	
	101,99 p.C.		

Die Sauerstoffverhältnisse der Kieselsäure, Thonerde, der Monoxyde RO und des Wassers verhalten sich in runden Zahlen wie:

$$SiO_3 : Al_2O_3 : RO : H_2O = 24 : 16 : 3 : 5.$$

Rechnen wir nach der Theorie des polymeren Isomorphismus das Wasser zu den Basen, so dass $3\dot{H} = (R)$, oder addiren wir den dritten Theil des Sauerstoffgehaltes des Wassers zu dem der Basen RO, so sind die Sauerstoffverhältnisse folgende:

$SiO_3 : Al_2O_3 : (\dot{R}) = 24 : 16 : 4$ in runden Zahlen, und die Atomverhältnisse derselben Elemente wie 6 : 4 : 3, woraus sich die einfache Formel

$$4\ddot{A}l\ddot{S}i + (\dot{R})_3\ddot{S}i_2 \text{ ableiten lässt.}$$

Rechnen wir zur Vereinfachung der Formel alle Basen vom Kali abwärts bis zum Wasser in äquivalente Mengen Kali um, so bestände unser Mineral aus:

Kieselsäure	46,81	entsprechend	6 At.	$\ddot{S}i$
Thonerde .	35,15	„	4 „	$\ddot{A}l$
Kali . . .	26,33	„	3 „	$\dot{K}$
	108,29			

Nun sind aber

6 At.	$\ddot{S}i$	= 277,332	= 48,11
4 „	$\ddot{A}l$	= 205,376	= 35,63
3 „	$\dot{K}$	= 141,432	= 24,53
		624,140	108,27

also ziemlich mit obigem Resultat übereinstimmend. Aber in diesem Resultate ist ausgesprochen, dass das Wasser in dem Minerale als Base auftrete.

Versuchen wir nun die Interpretation der Constitution unseres Minerales, mit Beiseitesetzung des Wassers als Base, und bei Umrechnung der Basen $\dot{R}$ als Kali, so besteht unser Mineral aus:

Kieselsäure . .	46,81
Thonerde . . .	35,15
Kali	17,31
Wasser . . .	5,25
	104,52

Berechnen wir die Atomverhältnisse dieser 4 Bestandtheile, so finden wir:

$$\text{Kieselsäure} = \frac{46,81}{46,222} = 1,01 = 6 \text{ Atome}$$

$$\text{Thonerde} = \frac{35,15}{51,344} = 0,68 = 4 \text{ „}$$

$$\text{Kali} = \frac{17,31}{47,144} = 0,37 = 2 \text{ „}$$

$$\text{Wasser} = \frac{5,25}{9} = 0,58 = 3 \text{ „}$$

Berechnen wir wieder die Zusammensetzung nach diesen Verhältnissen, so haben wir:

6 At.	$\ddot{S}i$	= 277,332	= 47,996
4 „	$\ddot{A}l$	= 205,376	= 35,539
2 „	$\dot{K}$	= 92,288	= 16,308
3 „	Aq.	= 27,000	= 4,672
		603,996	104,515

statt obiger theoretischen Zusammensetzung.

Dieser entspräche die Formel:

$$4\ddot{A}l\ddot{S}i + \dot{R}_2\ddot{S}i_2 + 3\,Aq.$$

welche fast noch besser mit der Analyse des Minerales als erstere Formel übereinstimmt und die Frage über die Rolle des Wassers in diesem Gesteine offen lässt.

Das analysirte Gestein von Grindelwald ist also nach seiner Zusammensetzung ein Feldspath, welcher mit keinem der vielen in Rammelsberg's Mineralchemie aufgeführten vollständig übereinstimmt. Nach seinem Kieselsäure- und Thonerdegehalte gehört er mehr zu den Anorthiten, unterscheidet sich aber von diesen durch seinen geringen Kalkgehalt. Welche Stellung in der Geologie diess Mineral einnehmen soll, ist zur Zeit unmöglich anzugeben, da ganz unbekannt ist, wie und woher es auf die Moräne des untern Grindelwaldgletschers gelangt, und ob es in unserer Centralgebirgskette als anstehendes Gestein vorhanden sei.

2) Serpentin aus dem Malenkerthal in Graubünden.

Dieses Gestein kommt nach der begleitenden Etiquette am „Nordrande der Ebene von Pirlo im Malenkerthale" vor; weiteres weiss ich über dessen Vorkommen Nichts anzugeben, als dass Herr Prof. Theobald in Chur dasselbe gesammelt, und an die mineralogische Sammlung in Bern eingesandt hat. Das Gestein scheint eher ein Gemenge mehrerer Mineralien, als ein einfaches zu sein, indem in der dunkel graulich-grünen Grundmasse sowohl schwarze als auch hellere Ausscheidungen bemerkbar sind. Die Textur ist wenig krystallinisch, zur Schieferung geneigt; der Bruch grobsplittrig; die Farbe zwischen schwärzlichgrau und dunkelgrün schwankend; Glanz nur unbedeutend; Härte zwischen 4 und 5. Auch an dünnen Kanten wenig durchscheinend; zähe und schwer zu einem feinen Pulver zu bringen. Spec. Gew. = 2,99 bei 16° R.

Vor dem Löthrohre zeigt es folgendes Verhalten:

Für sich geglüht ist das Mineral unschmelzbar und brennt sich roth; nach heftigem Glühen grösserer Stücke erscheinen dieselben roth, gelb und weisslich gefleckt, was deren gemengte Natur noch deutlicher offenbart als das Ansehen vor dem Brennen. Mit Borax und Phosphorsalz geschmolzen, erhält man grünliche Gläser mit Eisenreaction. Mit Soda und Salpeter geschmolzen erfolgt eine gelbe Schmelze, welche sich in Wasser mit gelber Farbe löst, und Chromsäurereaction giebt. Im Glaskölbchen erhitzt entwickelt das Mineral Wasser, wel-

ches neutral reagirt. Von concentrirter Salzsäure, sowie von wenig verdünnter Schwefelsäure wird das Mineral unvollständig zersetzt, indem die dunkeln Bestandtheile der Säure mehr zu widerstehen scheinen als die helleren.

Analyse des Minerals.

Vom äusserst fein gepulverten und bei 100° C. getrockneten Minerale wurde 1 Grm. zur Gewichtsbestimmung des Wassers unter den bei der Analyse des Steines von Grindelwald angegebenen Vorsichtsmassregeln über der Spinne geglüht, und der Gewichtsverlust bestimmt.

Das geglühte Pulver wurde hierauf mit 5 Grm. kohlensaurem Natron geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Salzsäure zersetzt, und das Ganze im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Bestimmung und Prüfung der Kieselsäure durch Evaporation mit Flusssäure geschah, wie weiter oben bei der ersten Analyse berichtet wurde. Die Lösung der Basen wurde nach hinlänglichem Zusatz von Salmiak, mit wenig Ammoniak übersättigt, und hierauf durch Kochen alles freie Ammoniak verjagt, um einen Rückhalt von Magnesia in der gefällten Thonerde zu verhüten. Die übrige Trennung und Bestimmung der Basen wurde nach bekannten Methoden ausgeführt. Bei der zweiten Analyse wurde 1 Grm. des Minerales mit 5 Grm. kohlensaurem Natron, unter Zusatz von Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mehrere Tage mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzt zur Abscheidung von Kieselerde stehen gelassen und die Chromsäure durch Chlorbarium abgeschieden und bestimmt. Die in beiden Analysen erhaltenen Resultate geben folgende Zusammensetzung:

	No. 1.	No. 2.
Kieselsäure . . .	41,78 p.C.	41,67 p.C.
Magnesia	42,73 „	41,57 „
Eisenoxydul . .	7,74 „	8,19 „
Thonerde . . .	3,43 „	2,95 „
Chromoxyd . . .	0,50 „	0,46 „
Nickeloxyd . . .	0,25 „	— „
Wasser	5,55 „	— „
	101,78 p.C.	94,84 p.C.

Berechnen wir die Mittelwerthe der einzelnen Bestimmungen beider Analysen und vereinigen wir sie zu einem Gesammtresultate, so finden wir den Serpentin vom Malenkerthale folgendermassen zusammengesetzt:

		Sauerstoff
Kieselsäure . .	41,72 p.C.	21,66
Magnesia . .	42,15 „	16,84
Eisenoxydul .	7,96 „	2,17
Thonerde . .	3,19 „	1,49
Chromoxyd . .	0,48 „	0,15
Nickeloxyd . .	0,25 „	0,05
Wasser . . .	5,55 „	4,93
	101,30 p.C.	

Die Atomverhältnisse stimmen bei Vereinigung von Eisenoxydul und Nickeloxyd mit der Magnesia, und der Thonerde und dem Chromoxyd mit der Kieselerde ($^2/_3$ $\ddot{Al} = 1\ddot{Si}$) den Verhältnissen:

$$\ddot{Si} : \dot{Mg} : Aq. = 4 : 10 : 3$$

für die vorhandenen Umstände nahe genug überein, um daraus eine Formel abzuleiten, welche

$$(2\dot{Mg}_2\ddot{Si} + 2\dot{Mg}_3\ddot{Si}) + 3\ Aq.$$

geschrieben werden könnte. Dass das Mineral ein Serpentin ist, erhellt sowohl aus seinen mineralogischen als auch aus seinen chemischen Eigenschaften, weicht aber von den normalen Serpentinen dadurch ab, dass er nur $^1/_3$ vom Wassergehalte derselben besitzt.

3) Kalkspath von Merligen.

Dieses Mineral ist ein neuer Fund, wobei namentlich die Begleiter des Kalkspathes, skalenoëdrischer Kalkspath und Flussspath von Interesse sind. Die Krystalle dieses Minerales sind farblos und wasserhell und stellen an einspringenden Kantenwinkeln erkennbare Zwillingskrystalle dar. Oberflächlich sind sie stellenweise mit dunkelfarbigen krystallinischen Pünktchen bestreut, welche sich nicht abwischen lassen und bei der Analyse als dem Mineral fremde Elemente auftreten. Die äussern physikalischen Merkmale weichen von denen des rhomboëdrischen Kalkspathes nicht ab. Das specifische Gewicht ist bei 12,5° R. = 2,678 gefunden worden.

Gegen Reagentien verhält sich das Mineral wie reiner kohlensaurer Kalk. Wird ein Krystallfragment mit etwas Salzsäure befeuchtet und an den untern blauen Saum einer Weingeistflamme gehalten, so erhält dieselbe momentan eine karminrothe Färbung, welche im Minerale einen Strontianerdegehalt verräth.

Analyse des Minerals.

Da nur etwa 2 Grm. des Kalkspathes zur Verfügung standen, so wurde 1 Grm. zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes verwendet, und um mit dieser Bestimmung die vollständige Analyse, sowie eine Dosirung der Strontianerde verbinden zu können, der kleine von Wöhler angegebene Apparat (Mineralanalyse in Beispielen, 2. Aufl., p. 203) und Salpetersäure zur Zersetzung angewendet. Der Gewichtsverlust betrug 43,85 p.C. Kohlensäure, während reiner Marmor 44,0 p.C. ergeben hatte. Die von etwas ausgeschiedener Kieselerde trübe salpetersaure Lösung wurde im Kölbchen des Apparates nach Entfernung des Röhrchens und des Korkes mit seinen Röhren, zur völligen Trockenheit verdunstet und so lange im Sandbade erhitzt, bis ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab keine Nebel mehr im Innern des Kölbchens wahrnehmen liess. Der erkaltete Inhalt wurde mit Aetheralkohol behandelt und der von ausgeschiedenem Eisenoxyd rothe Rückstand auf dem Filter gesammelt und mit Aetheralkohol vollständig ausgewaschen. Das Filter wurde hierauf mit kochendem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und die geringe Menge kohlensaurer Strontianerde dem Gewichte nach bestimmt. Der Inhalt des Filters wurde nach dem Glühen gewogen und analysirt. Die alkoholische Kalknitratlösung wurde zur Trockne verdunstet, in Wasser gelöst und durch oxalsaures Ammoniak gefällt und die Kalkerde bestimmt.

Zur Controle der bei der ersten Analyse erhaltenen Resultate wurde eine zweite mit 1 Grm. Mineral ausgeführt, jedoch ohne Wiederholung der Kohlensäurebestimmung. Dagegen wurde die salpetersaure Kalkerdelösung nicht mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, sondern mit einem gleichen Vo-

lumen Gypslösung versetzt, um sie auf einen Rückhalt an Strontianerde zu prüfen; sie blieb aber nach 24stündigem Stehen noch klar und war also frei von Strontianerde. Das Mineral fand sich zusammengesetzt aus:

	No. 1.	No. 2.
Kohlensaurer Kalkerde . . .	98,00 p.C.	98,30 p.C.
Kohlensaurer Strontianerde .	0,50 „	0,60 „
Kieselsäure	0,60 „	0,30 „
Phosphorsaurem Eisenoxydul	0,74 „	0,80 „
	99,84 p.C.	100,00 p.C.

Dass die Kieselsäure und das phosphorsaure Eisenoxydul als dem Minerale fremd, und wahrscheinlich den gefärbten Ueberzug einzelner Krystalle bildend, in Abzug zu bringen seien, scheint mir selbstverständlich. Nach Abzug dieser Bestandtheile besteht der Kalkspath von Merligen aus:

Kohlensaurer Kalkerde . .	99,44 p.C.
Kohlensaurer Strontianerde .	0,56 „
	100,00 p.C.

Der geringe Strontianerdegehalt unseres Kalkspathes kann keinen Grund abgeben, um demselben einen anderen Namen als den seines Fundortes zu verleihen.

V.

Ueber einige Verbindungen des Platin- und des Goldchlorids.

Von

Dr. Rudolf Weber.

(A. d. Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Febr. 1867.)

Beim Auflösen von Platin in Königswasser beobachtet man zuweilen die Bildung einer kleinen Menge eines gelben Körpers, welcher sich auf dem Boden der Schale ablagert. Dieser Körper verschwindet, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt oder stärker erhitzt.

Rogers und Boyé*) haben ein gelbes, krystallinisches

*) Dies. Journ. 26, 150.

Product durch Eindampfen von Platinchlorid mit Königswasser dargestellt und haben gefunden, dass dasselbe sich in Wasser unter Entbindung von Stickoxyd auflöst. Sie halten es für eine Verbindung von Platinchlorid mit Stickoxyd.

Ich habe beobachtet, dass beim Vermischen von Platinchlorid mit rauchender Salpetersäure ein gelber Niederschlag entsteht. Den hierbei erzeugten Körper habe ich isolirt und untersucht. Um die gelbe Verbindung im reinen Zustande darzustellen, versetzt man eine von überschüssiger Säure befreite, nicht zu sehr verdünnte Auflösung von Platinchlorid so lange mit rauchender Salpetersäure, als noch ein gelber, sich rasch absetzender Niederschlag entsteht. Es wird der grösste Theil des Platins aus der Flüssigkeit gefällt. Ein kleiner Ueberschuss an Säure schadet hierbei nicht. Die über dem Niederschlage vorhandene klare Flüssigkeit wird mit einer Pipette entfernt und das Uebrige auf einen mit Asbest verstopften Trichter gebracht, letzterer mit einer Glocke überdeckt. Die breiige Masse wird schliesslich auf einem Stücke Dachziegel ausgebreitet und unter den Exsiccator gebracht.

Der von der Flüssigkeit befreite Körper bildet ein gelbbraun gefärbtes Pulver, welches an der Luft sehr bald zerfliesst, sich äusserst leicht in Wasser auflöst. Bei der Auflösung desselben entwickelt sich Stickoxydgas. Die Lösung besitzt die Farbe des Platinchlorids.

Zur Feststellung der Formel wurde der Gehalt an Platin, an Chlor und an Stickstoff direct ermittelt und in folgender Weise verfahren: Eine abgewogene Menge der Substanz wurde in einem knieförmig gebogenen Glasröhrchen erhitzt, dessen offner Schenkel in einen etwas Ammoniak enthaltenden, verkorkten Kolben mündete. Das zurückbleibende Platin und das übergeführte Chlor wurden ermittelt. Der Stickstoff wurde in bekannter Weise durch Erhitzen der Substanz in einem Verbrennungsrohre neben einer hinreichend langen Schicht von Kupferspähnen abgeschieden und gemessen.

In 100 Th. Substanz wurden ermittelt:

Platin	Chlor	Stickstoff
40,49	43,28	5,22
40,90	44,12	4,96

Der Körper enthält den Stickstoff in einer Verbindung, welche in Berührung mit Wasser salpetrige Säure erzeugt. Trägt man denselben in Kalilauge ein, so wird kein Stickoxydgas entbunden; aber die von dem erzeugten gelben Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung reichlich Jod aus.

Das Verhältniss der Anzahl der Aequivalente von Chlor, Platin und Stickstoff ist bei diesem Körper 3 : 1 : 1. Die Zusammensetzung desselben lässt sich durch die Formel:

$$PtCl_2 + NO_2Cl + HO$$

ausdrücken. Die Mengen der obigen Bestandtheile berechnen sich nach dieser Formel folgendermassen:

Platin	Chlor	Stickstoff
40,42	43,24	5,41

Das oben erwähnte Verhalten des Körpers gegen verdünnte Kalilauge, sowie der Umstand, dass der Gehalt an Chlor um die Hälfte grösser ist als im Platinchloride, sprechen für die obige Formel. Verbindungen der Chlorsalpetrigen Säure mit mehreren Chlormetallen (Chlorzinn, Chlortitan, Eisen-, Aluminiumchlorid, Antimonsuperchlorid) habe ich *) früher beschrieben. Die Darstellung einer wasserfreien Verbindung von Platinchlorid mit Chlorsalpetriger Säure ist mir noch nicht geglückt.

Es wurde ferner die Zusammensetzung der Krystalle ermittelt, welche sich durch Verdunsten von Platinchloridlösung bilden. Die für diesen Zweck benutzte Platinlösung wurde durch anhaltendes Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure von Salpetersäure befreit, dann mit Salzsäure vermischt unter den Exsiccator neben Kalk und Schwefelsäure gebracht.

Die beim langsamen Verdampfen der Lösung entstehenden Krystalle haben prismatische Gestalt; sie sind braunroth gefärbt, zerfliessen an der Luft sehr rasch. Die Untersuchung derselben auf ihren Gehalt an Chlor und Platin erfolgte nach dem oben beschriebenen Verfahren. In 100 Theilen wurden ermittelt:

Platin	Chlor
37,65	40,73
37,88	40,33

*) Dies. Journ. 89, 148.

Das Verhältniss der Anzahl der Aequivalente von Chlor und Platin ist 3 : 1. Der dritte Theil des Chlors ist in Form von Chlorwasserstoff vorhanden. Diese Säure wird nebst dem Krystallwasser durch vorsichtiges Erhitzen ausgetrieben. Die ermittelten Zahlenwerthe führen zu der Formel:

$$PtCl_2 + ClH + 6HO,$$

nach welcher der Gehalt an Platin und Chlor sich berechnet:

Platin	Chlor
37,94	40,58

Die Zusammensetzung des bekannten Platin-Natriumdoppelsalzes, dessen Form Marignac untersuchte,

$$PtCl_2 + NaCl + 6HO$$

unterscheidet sich von der vorliegenden Verbindung dadurch, dass Na an Stelle von H sich befindet. Die Ermittelung der Krystallgestalt obiger Verbindung glückte nicht wegen der Zerfliesslichkeit derselben.

Die Verbindung von Goldchlorid und Chlorwasserstoff, dargestellt in ähnlicher Weise wie die eben beschriebene, ist nach der Formel:

$$AuCl_3 + HCl + 6HO$$

zusammengesetzt. Die Analyse derselben, welche wieder nach der oben erörterten Methode durchgeführt worden ist, ergab:

Gold	Chlor	
49,58	35,60	1
49,71	35,44	
49,39	35,21	2
49,29	35,23	

Die Formel erfordert:

Gold	Chlor
50,00	36,03

Chlormagnesium nimmt beim Krystallisiren aus Salzsäure Chlorwasserstoff nicht auf.

Mit der Untersuchung der Verbindungen anderer Chloride mit Chlorwasserstoff bin ich noch beschäftigt.

VI.

Ueber die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Metalle und deren Schwefelverbindungen.

Von

E. Baudrimont.

(Compt. rend. t. **64**, p. 368.)

Metallisches Antimon in Pulverform, wirkt sehr heftig auf das Schwefelchlorür S_2Cl ein; wenn man auf 1 Aeq. des Metalls 3 Aeq. des andern Körpers anwendet, bildet sich nur Antimonchlorür und Schwefel, wie auch Chevrier nachgewiesen hat:

$$Sb + 3(S_2Cl) = SbCl_3 + 6S.$$

Das Schwefelchlorür wirkt sogar auf Antimonsulfür SbS_3 ein. Dieses giebt, wenn man es in Pulverform mit S_2Cl zusammenbringt, eine sehr heftige Einwirkung; die Flüssigkeit kommt zum Sieden, und das dabei gebildete Antimonchlorür destillirt von selbst über. Der Rückstand besteht nur aus Schwefel:

$$SbS_3 + 3(S_2Cl) = SbCl_3 + 9S.$$

Auripigment oder gelbes Schwefelarsen wird noch heftiger als der vorhergehende Körper angegriffen. Es werden hierbei alle Producte durch die Temperaturerhöhung zum Schmelzen gebracht:

$$AsS_3 + 3(S_2Cl) = AsCl_3 + 9S.$$

Wenn man Zinn mit S_2Cl gelinde erhitzt, so entsteht wie beim Antimon eine starke Temperaturerhöhung, es entwickelt sich wasserfreies Zinnchlorid, und Schwefel bleibt zurück.

Musivgold oder Zinnsulfid giebt mit S_2Cl eine nur schwache Einwirkung, man muss sie durch Erwärmen unterstützen.

Wenn man Blattaluminium in Schwefelchlorür einträgt und schwach erwärmt, so bekommt man eine sehr heftige Zersetzung; es bildet sich eine bräunlichrothe Flüssigkeit, die freiwillig destillirt und die sich gleichzeitig bildenden Krystalle färbt; doch werden diese später weiss. Es scheint sich hier eine Verbindung von S_2Cl und Chloraluminium zu bilden.

Quecksilber wird in der Hitze durch Schwefelchlorür, obwohl nicht stark, angegriffen, es bildet sich Schwefel, Calomel oder Sublimat, je nach den Verhältnissen des Metalls.

Quecksilbersulfür verhält sich wie das letztere, nur ist die Wirkung weniger deutlich.

Durch Wasserstoff reducirtes Eisen wandelt sich bei Gegenwart von siedendem Schwefelchlorür langsam in Chlorid um. Zink giebt unter denselben Umständen eine weniger deutliche Reaction.

Auf Magnesium endlich, so wie auf metallisches Natrium ist das Schwefelchlorür ohne Einwirkung. Man kann selbst die Flüssigkeit mit diesen beiden Metallen kochen, ohne erhebliche Veränderungen wahrzunehmen. Natrium wird selbst nach 24stündiger Behandlung nicht verändert.

Demnach werden die Metalle um so leichter von Schwefelchlorür angegriffen, je flüchtiger die Chlorverbindungen derselben sind. Dasselbe gilt von den Schwefelmetallen. Bei letzteren Reactionen scheidet sich der Schwefel beider Theile aus. Was die Metalle anbetrifft, deren Chlorüre nicht flüchtig sind, so ist zu bemerken, dass sie nicht merklich durch Schwefelchlorür angegriffen werden, was besonders für das Natrium gilt.

VII.

Ueber die Entstehung der Hefe.

Von

Dr. Th. Bail.

Die neueren Untersuchungen bestätigen mehr und mehr den Satz, dass eine Anzahl von Processen, die ursprünglich als chemische im engern Sinne angesehen wurden, durch mikroskopische Organismen eingeleitet werden. Ganz besonders wird durch die Vegetation von Pilzzellen sowohl die Gährung, als auch das Absterben vieler Thiere, in deren Körper sie sich entwickeln, herbeigeführt. Ich habe die Ergebnisse früherer Untersuchungen aus diesen Gebieten besonders in der Regensburger Flora 1857 und in dem amtlichen Bericht

der 35. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte (Königsberg 1860) veröffentlicht. Neuere Arbeiten, die ich theilweise Ostern 1867 in dem Programm der St. Johannis-Realschule zu Danzig mitgetheilt habe, dienten zur Bestätigung aller von mir bis jetzt geprüften Resultate.

Ich will hier nur in grösster Kürze über die Gährungsversuche referiren.

Sie wurden sämmtlich in der Weise angestellt, dass Flaschen (die meist $^1/_8$ bis 1 Unze destillirten Wassers fassten), welche soeben sammt den Pfropfen stark gekocht worden waren, mit andauernd gekochter noch siedender Maische oder Würze gefüllt und sofort verpfropft wurden. Nach der Abkühlung wurden dann in solche Flaschen die der Vermehrung dienenden Zellen dreier verschiedener Pilzformen, nämlich des Kopfschimmels „Mucor", oder des gemeinen Pinselschimmels „Penicillium glaucum" oder endlich der bereits 1857 von mir abgebildeten sogenannten Gliederhefe, eines Pilzes, der auf straffen Fäden Ketten länglicher Zellen trägt, mit einer eben erst gekochten Pinzette eingesäet. In sämmtlichen Flaschen, die sofort wieder verpfropft und verlackt wurden, entstand stets nach Verlauf einer bestimmten Zeit Gährung, deren Hauptproducte Kohlensäure und Alkohol auf in meiner Arbeit ausführlich angegebenen Wegen nachgewiesen wurden.

Dabei keimten die in die gährungsfähige Flüssigkeit versenkten Pilzsamen nicht in Schläuche aus, sondern bildeten direct durch Sprossung Hefe, und zwar die der beiden zuletzt genannten Pilzformen eine gestaltlich, wie in Rücksicht auf ihre Wirkung mit der Bierhefe für identisch anzusehende.

Meine Experimente, die rücksichtlich der andern Ergebnisse mit denen Pasteur's aufs Vollständigste harmoniren, hatten besonders den Zweck, den von jenem Forscher und neuerdings auch von De Bary aufgestellten Satz, dass die Hefenpilze Organismen*) sui generis seien, zu widerlegen.

Es ist mir diess unter Anderem vollkommen dadurch ge-

*) Wilh. Hofmeister, Handbuch der physiologischen Botanik, Bd. 2, Abtheil. 1, S. 181 u. 184.

lungen, dass ich im Stande war, die 1856 von mir entdeckte „grosszellige Kugelhefe“ in *luftfreier* Maische *unverändert* weiter zu cultiviren und durch sie die betreffende Flüssigkeit in Gährung zu versetzen. Da die Zellen dieser Kugelhefe einen fast dreimal so grossen Durchmesser, als die der Bierhefe besitzen, und weder diese, noch irgend welche anderen Hefenzellen in meinen Flaschen auftraten, so kann also hier von einem durch etwa zufällig den nur hefeartigen Sprossungen beigemengte echte Hefenzellen veranlassten Irrthum, den De Bary für möglich hält, gar nicht die Rede sein.

Ich habe zuerst und zwar bereits vor 10 Jahren den Nachweis geführt, *„dass die gährungsfähigen Flüssigkeiten den Keimungsact der Fortpflanzungsorgane vieler Pilze in Hefenbildung modificiren“*, und habe im Jahre 1860 auch grössere Quantitäten von Würze durch künstlich bereitete Hefe in Bier verwandelt. Ist es nicht merkwürdig, dass noch heut von bedeutenden Forschern Zweifel dagegen ausgesprochen werden, während doch seit langer Zeit bei einer bestimmten Art der Bierbrauerei die Hefe nur aus Schimmelpilzen erzogen wird? Dem Jopenbier nämlich, welches hier in Danzig in grossen Quantitäten gebraut wird, setzt man niemals Hefe zu. Die in offenen Bottichen stehende Würze überzieht sich mit Krusten von Penicillium glaucum, die schliesslich so dick sind, dass man einen gewichtigen Hausschlüssel oder andere schwere Gegenstände ohne jede Gefahr darauf legen kann. Diese Kruste sinkt später unter und leitet die Gährung ein. Auf dem aus den Bottichen geworfenen Bodensatze bilden sich stets die herrlichsten Mucor-Wälder.

Rücksichtlich der Weinhefe habe ich im Jahre 1860 gefunden, dass dieselbe hauptsächlich das Keimungsproduct der überall auf Weintrauben lebenden Botrytis acinorum Pers. ist. (S. Verhandlungen der K. Leop.-Karol. Akademie Vol. 28).

VIII.

Synthetische Untersuchungen über die Aether.

Von

Frankland und **Duppa**.

(Journ. Chem. Soc. [2] **4**, 395; **5**, 102.)

Diese Untersuchungen, aus denen wir früher einen Theil über die Synthese des Buttersäure- und Caproylsäure-Aethers mittheilten (dies. Journ. 98, 193) liegen jetzt in ausführlicher Darstellung vor und wir entnehmen ihnen die wesentlichsten neuen Thatsachen.

Durch Zersetzung des Essigäthers successiv durch Natrium und Jodäthyl erhält man zwei Arten von Verbindungen, von denen die Vff. die eine Art *Carboketonäther* nennen. Diese entstehen aus dem doppelten Molekül des Essigäthers, in welchem zunächst Wasserstoff durch ein entsprechendes Aequivalent Natrium und weiterhin dieses durch entsprechende Aequivalente Aethyl ersetzt sind. Sind 2 Aeq. Natrium eingetreten und nachher durch Aethyl ersetzt, so bildet sich der Biäthylcarboketonäther oder das *Aethyldiäthacetoncarbonat;* fand dies mit 1 Aeq. Na statt, so entsteht das *Aethyläthacetoncarbonat.* Dies veranschaulicht sich durch folgende Gleichungen, in denen wir die Symbole der Vff. mit den jetzt üblichen vertauschen:

$$2\underbrace{\left\{\begin{matrix}CH_3\\ C\Theta(C_2H_5)\Theta\end{matrix}\right.}_{\text{Essigäther}} + Na_2 = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C\Theta(CH_3)\\ CNa_2\\ C\Theta(C_2H_5)\Theta\end{matrix}\right.}_{\begin{matrix}\text{Aethyldinatrium-}\\ \text{acetoncarbonat}\end{matrix}} + \underbrace{C_2H_5H\Theta}_{\text{Alkohol}} + H_2;$$

$$\left.\begin{matrix}C\Theta(CH_3)\\ CNa_2\\ C\Theta(C_2H_5)\Theta\end{matrix}\right\} + 2C_2H_5J = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C\Theta(CH_3)\\ C(C_2H_5)\\ C\Theta(C_2H_5)\Theta\end{matrix}\right.}_{\text{Aethyldiäthacetoncarbonat}} + NaJ.$$

$$4\underbrace{\left\{\begin{matrix}CH_3\\ C\Theta(C_2H_5)\Theta\end{matrix}\right.}_{\text{Essigäther}} + Na_2 = 2\underbrace{\left\{\begin{matrix}C\Theta(CH_3)\\ CNaH\\ C\Theta(C_2H_5)\Theta\end{matrix}\right.}_{\begin{matrix}\text{Aethylnatrium-}\\ \text{acetoncarbonat}\end{matrix}} + 2C_2H_5H\Theta + H_2;$$

$$\left.\begin{matrix} C\Theta(CH_3) \\ CNaH \\ C\Theta(C_2H_5)\Theta \end{matrix}\right\} + C_2H_5J = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C\Theta(CH_3) \\ C(C_2H_5)H \\ C\Theta(C_2H_5)\Theta \end{matrix}\right.}_{\text{Aethyläthacetoncarbonat}} + NaJ.$$

Das *Aethyldiäthacetoncarbonat* ist ein farbloses Oel von 0,9738 spec. Gew. bei 20° C., erfrischendem Geruch und stechendem Geschmack, unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol oder Aether. Siedepunkt 210—212°. Dampfdichte 6,59 (berechnet 6,43).

Durch weingeistige Kalilösung, oder durch Baryt und Kalkwasser wird es leicht zersetzt in kohlensaures Salz, Alkohol und eine leicht ätherische Flüssigkeit, welche die Vff. *Diäthylaceton* nennen. Sie besteht aus $C_7H_{14}O = \left\{\begin{matrix} C\Theta(CH_3) \\ C(C_2H_5)_2H \end{matrix}\right.$ ist farblos, von durchdringendem Camphergeruch, brennendem und bitterem Geschmack, und hat das spec. Gew. = 0,8171 bei 22° C. Siedepunkt 137°,5 — 139°. Dampfdichte 3,86 (berechnet 3,93). Es oxydirt sich nicht an der Luft und reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Mit schwefligsaurem Natron giebt es ein Oel, mit kochender weingeistiger Kalilauge verändert es sich nicht. Es ist isomer mit Butyron, Fittigs Keton aus Valeraldehyd und mit Oenanthol, unterscheidet sich aber von allen dreien.

Das *Aethyläthacetoncarbonat* ist farblos, von erfrischendem Geruch und gewürzhaften Geschmack. Spec. Gew. 0,9834 bei 16° C. Siedepunkt 195°. Dampfdichte 5,36 (berechnet 5,45). Fast unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether, wird es durch wässerige siedende Kalilauge leicht (Geuther sagt: nicht) zersetzt und zerfällt in kohlensaures Kali, Alkohol und *Aethylaceton* $C_5H_{10}O = \left\{\begin{matrix} C\Theta(CH_3) \\ C(C_2H_5)H_2 \end{matrix}\right.$, eine farblose bewegliche Flüssigkeit von kräftigen angenehmen Geruch, 0,8132 spec. Gew. bei 13° C., Siedepunkt = 101°, Dampfdichte 2,951 (berechnet 2,971). Es krystallisirt mit Natronbisulfit in luftbeständigen glänzenden Formen und verhält sich sonst wie Diäthylaceton.

Die zweite Art von Verbindungen, die wir oben erwähnten, entstehen durch Einwirkung des Natriums auf 1 Molek.

Essigäther, indem das Metall an die Stelle von je 1, 2 oder 3 At. H des Methyls der Essigsäure tritt. Dadurch erhält man

$CNaH_2$	CNa_2H	CNa_3
$CO(C_2H_5)O$	$CO(C_2H_5)O$	$CO(C_2H_5)O$
Aethylnatrium-acetat	Aethylbinatrium-acetat	Aethyltrinatrium-acetat

Werden nun durch Einwirkung des Jodmethyls, Jodäthyls etc. in diesen Verbindungen die Natriumatome durch entsprechende Alkoholradicale ersetzt, so bilden sich unter Ausscheidung von Jodnatrium jene zusammengesetzten Aetherarten, von denen wir einige in der früher citirten Abhandlung angeführt haben und die gleichzeitig mit den Carboketonäthern überdestilliren. Ihre Trennung ist in jener Mittheilung angegeben.

Behandelt man ganz auf dieselbe Art Essigäther mit Natrium und Jodmethyl, so erhält man ebenfalls die zweierlei Arten von Verbindungen, die oben beschrieben sind, nämlich das Aethylmethacetoncarbonat und Aethyldimethacetoncarbonat, ferner den mit dem buttersauren Aether isomeren Dimethacetäther.

Das *Aethylmethacetoncarbonat*, $C_7H_{12}O_3 = \begin{cases} CO(CH_3), \\ C(CH_3)H, \\ CO_2(C_2H_5) \end{cases}$ hat schon Geuther vollständig beschrieben und die Vff. fügen nur hinzu, dass es sich leicht durch wässerige Kalilauge zerlegt in *Methylaceton*, $\begin{cases} CO(CH_3) \\ C(CH_3)H_2 \end{cases}$, eine farblose bewegliche Flüssigkeit von Chloroformgeruch, ziemlich in Wasser löslich, von 0,8125 spec. Gew. bei 13° C., 81° C. Siedepunkt und 2,52 Dampfdichte (berechnet 2,49). Es verbindet sich mit Natronbisulfit zu schönen Krystallen, aus denen es am reinsten wieder erhalten wird. Es ist identisch mit Freund's Aethylacetyl.

Das *Aethyldimethacetoncarbonat*, $C_8H_{14}O_3 = \begin{cases} CO(CH_3) \\ C(CH_3) \\ CO(C_2H_5) \end{cases}$ ist farblos, ölig, angenehm aromatischen Geruches, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Spec. Gew. 0,9913 bei 16° C. Siedepunkt 184° C. Dampfdichte 5,36 (berechnet 5,45).

Weingeistige Kalilösung und Baryt- oder Kalkhydrat zersetzen es schnell in *Dimethylaceton* $\begin{cases} \text{C}\Theta(\text{C}H_3) \\ \text{C}(\text{C}H_3)_2H' \end{cases}$ eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,8099 spec. Gew. bei 13° C. Siedepunkt 93°,5 C. Dampfdichte 2,92 (berechnet 2 Vol. = 2,97). Es giebt nicht leicht mit Natronbisulfit eine krystallinische Verbindung und gleicht sonst seinem Aethylhomologen.

Durch Einwirkung von Jodamyl auf die Natriumverbindung des Essigäthers und Erhitzung des Produets mit weingeistigem Kali, wodurch die Carboketonäther zerstört wurden, erhielten die Vff. das Kalisalz einer Säure, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure auf dem übergegangenen Wasser schwamm und Geruch wie Zusammensetzung der Oenanthylsäure besass. Das Silbersalz dieser Amylessigsäure, $\text{C}_7H_{13}Ag\Theta_2$, wurde analysirt, ebenso das Barytsalz und die Vff. meinen, dass Amylessigsäure mit *Oenanthylsäure* identisch sei.

Aethylisopropacetoncarbonat. Diesen Carboketonäther erhielten die Vff. bei der Einwirkung des Isopropyljodürs auf die Natriumverbindung des Essigäthers. Das bei 100° Abdestillirte (Essigäther, Isopropyljodür u. dergl.) wurde beseitigt, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und weiter destillirt. Nun gingen zwischen 70—100° wesentlich Essigäther, Weingeist und Isopropyljodür über, dann zwei Hauptproducte, das eine bei 135° C., das andere bei etwa 200° C. Das Letztere bekam durch Rectificationen den constanten Siedepunkt von 201° und bestand aus $\text{C}_9H_{16}\Theta_3 =$ $\begin{cases} \text{C}\Theta(\text{C}H_3) \\ \text{C}(\beta\text{C}_3H_7)H \\ \text{C}\Theta(\text{C}_2H_5)\Theta \\ \text{C}(\text{C}H_3)_2H. \end{cases}$, das βPropyl, βC_3H_7, ist nach den Vff. =

Das *Aethylisopropaceton* ist eine farblose ölige Flüssigkeit von 0,98046 spec. Gew. bei 0° C. Dampfdichte 5,92 (berechnet 5,94 = 2 Vol.). Unlöslich in Wasser, mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Siedepunkt 201° unter 758,4 Mm. B.

Kochende Kalilauge zersetzt eben so wie Barytwasser

diese Verbindung sogleich und neben kohlensaurem Baryt entsteht eine Flüssigkeit, die campherartig riecht und *Isopropaceton* genannt wird. Die Zusammensetzung ist $\mathrm{C_6H_{12}O} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{C(\beta C_3H_7)H_2}\\ \mathrm{CO(CH_3)}\end{matrix}\right.$, also ist es homolog mit den oben erwähnten Acetonen. Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Spec. Gew. 0,81892 bei 0°. Siedepunkt 114° unter 0,758, 4 Mm. B. Dampfdichte 3,48 (berechnet 3,455 = 2 Vol.). Es krystallisirt mit Natronbisulfit, reducirt aber Silberlösung nicht.

Das von Williamson durch Destillation des valeriansauren und essigsauren Kalis dargestellte Methylvaleral ist ein dem Isopropaceton isomeres Keton, welches bei 120° C. siedet. Das gleichfalls isomere Aethylbutyral siedet bei 128° C.

Isopropylessigsaurer Aether, $\mathrm{C_7H_{14}O_2} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{C(\beta C_3H_7)H_2}\\ \mathrm{CO(C_2H_5)O}\end{matrix}\right.$, ist derjenige Antheil der oben erwähnten Flüssigkeit, welche bei 135° C. überging. Er entsteht so

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CNaH_2}\\ \mathrm{CO(C_2H_5)O}\end{matrix}\right\} + \mathrm{\beta C_3H_7J} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{C(\beta C_3H_7)H_2}\\ \mathrm{CO(C_2H_5)O}\end{matrix}\right. + \mathrm{NaJ.}$$

Dieser Aether ist farblos, ölig, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und riecht wie valeriansaures Aethyloxyd, womit er isomer ist. Spec. Gew. bei 0° 0,8882, bei 18° C. 0,87166. Siedepunkt 134—135° bei 0,7584 Mm. B. Dampfdichte 4,64 (berechnet 4,49 = 2 Vol.).

Durch weingeistige Kalilösung zersetzt er sich leicht und liefert ein Kalisalz, aus welchem durch Destillation mit Schwefelsäure die *Isopropylessigsäure* als ein öliges Liquidum, auf Wasser schwimmend, gewonnen wird. Getrocknet siedet sie bei 175° und besteht aus $\mathrm{C_5H_{10}O_2} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{C(\beta C_3H_7)H_2}\\ \mathrm{COHO}\end{matrix}\right.$. Sie riecht genau wie Baldriansäure, löst sich ein wenig in Wasser, hat 0,95357 spec. Gew. bei 0° und 3,479 Dampfdichte (berechnet 3,52 = 2 Vol.). Ihr Silbersalz bildet leichte perlglänzende Blätter, die nach der Säure riechen, ziemlich lichtbeständig sind und sich in 524 Th. Wasser von 10° C. lösen.

So gross ist die Aehnlichkeit der Isopropylessigsäure und der Baldriansäure, dass man sie für identisch halten müsste,

wenn nicht ein Unterschied sich bemerklich machte in dem Verhalten gegen polarisirtes Licht: die Isopropylessigsäure ist nämlich inactiv, während die aus Fuselöl dargestellte Valeriansäure die Polarisationsebene nach Rechts ableukt, und dasselbe trifft bei den beiden Aethyläthern zu. Die zu den Versuchen dienende Baldriansäure war aus einem Fuselöl dargestellt, welches links drehte.

Würtz giebt an, dass seine Valeriansäure inactiv war. Da nun nach Pasteur zwei Fuselöle existiren, von denen das eine inactiv ist, das andere links drehend, da ferner die Isopropylessigsäure inactiv ist, so entsteht die Frage, ob nicht vielleicht letztere identisch ist mit der inactiven Valeriansäure oder was dasselbe ist, ob jenes inactive Fuselöl nicht etwa die Isopropylverbindung $\left\{\begin{matrix} \mathrm{C}(\beta\mathrm{C}_3\mathrm{H}_7)\mathrm{H}_2 \\ \mathrm{CH}_2\mathrm{HO} \end{matrix}\right\}$ sei. Diess werden die Vff. zu entscheiden versuchen.

IX.

Notizen.

1) Thalliumsäure.

Herr Dr. E. Carstanjen theilt der Red. über diese neue von ihm entdeckte Oxydationsstufe des Thalliums folgendes mit:

„Dieselbe bildet sich, wenn das Thalliumoxyd, welches durch Fällung des Thalliumsesquichlorids mittelst Ammoniak entsteht, in starker Kalilauge suspendirt und durch die Flüssigkeit ein rascher Chlorstrom in der Wärme geleitet wird. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv violettroth (wie Uebermangansäure!) und enthält *thalliumsaures Kali*. Die Verbindung lässt sich unzersetzt eindampfen und verdünnen, selbst durch gewöhnliches Filtrirpapier filtriren, ohne sich zu zersetzen. Die meisten Säuren zersetzen selbst in verdünntem Zustand die Verbindung unter starker Sauerstoffentwicklung und Reduction zu Thalliumoxydulsalz; Salzsäure unter Chlorentwicklung und Fällung von weissem Thalliumchlorür."

Herr Dr. Carstanjen ist gegenwärtig mit der weiteren Untersuchung dieser interessanten Verbindung beschäftigt, deren Resultate in einer durch dieses Journal zu veröffentlichenden Arbeit über das Thallium und seine Verbindungen erscheinen werden. D. Red.

---

2) Isomorphismus von Thallium- mit Kalium- und Ammonium-Verbindungen.

Einen weiteren Beitrag zu dieser schon mehrseitig beobachteten Thatsache hat Roscoe gegeben in der Beschreibung des überchlorsauren Thalliumoxyduls (Journ. Chem. Soc. [2] 4, 504).

Durch Lösen des Thalliums in Ueberchlorsäure oder Zersetzung des überchlorsauren Baryts mit schwefelsaurem Thalliumoxydul bereitet, scheidet sich das Salz, $TlClO_4$, in farblosen rhombischen Prismen (mit dem Axenverhältniss a : b : c : = 0,7978 : 1 : 0,6449) aus. Die Krystalle sind durchsichtig, nicht zerfliesslich, von 4,844 spec. Gew. bei 15,5° C., verlieren bis 200° nichts an Gewicht, sind bis etwa 350° ganz unveränderlich, darüber hinaus zersetzen sie sich unter Schwärzung und verflüchtigen sich als Chlorthallium. Sie lösen sich in 10 Th. Wasser von + 15° und in $^3/_5$ Th. von 100°, auch ein wenig in Alkohol.

---

3) Ueber quantitative Bestimmung des Mirbanöles (Nitrobenzols) im Bittermandelöle

hat Rudolf Wagner Versuche angestellt, (Fresenius Zeitschrift Bd. 5). Das für die Zwecke der Parfümisten und Seifenfabrikanten im Handel vorkommende Bittermandelöl ist sehr häufig mit Mirbanöl (Essence de Mirbane, einem Gemische von Nitrobenzol und Nitrotoluol) verfälscht und zwar mitunter bis zu der enormen Menge von 60 Proc. An Vorschlägen, diese Verfälschung nachzuweisen, hat es in den letzten Jahren nicht gefehlt. Aber die von Maisch*) und von Dragendorff**) herrührenden, entbehren, wie W's. Versuche gezeigt

*) Fresenius' Zeitschr. 1862, p. 377.

**) Fresenius' Zeitschr. 1864, p. 479.

haben, der Schärfe. Die Zinin'sche Reaction gestattet nicht, auch nur annähernd Schlüsse auf das Mengenverhältniss der Nitroverbindungen in dem untersuchten Bittermandelöl zu ziehen. Dagegen giebt die Bertagnini'sche Reaction, die übrigens qualitativ von Duflos*) u. A. zur Prüfung des Bittermandelöles bereits empfohlen wurde, ein im technischen Sinne sehr genaues Mittel zur Bestimmung des in dem Bittermandelöl enthaltenen Mirbanöles.

Die Bertagnini'sche Reaction gründet sich auf die Leichtlöslichkeit des Benzoylhydrürs in einer wässerigen Lösung von Natronbisulfit, worin sich Mirbanöl nicht löst. Die hierbei entstehende Verbindung, welche bei hinreichender Concentration der Bisulfitlösung in Form einer krystallinischen Masse sich ausscheidet, ist nach der Formel $C_{14}H_{16}Na_2S_2O_9$ zusammengesetzt. Aus ihr kann durch Behandeln mit einer erwärmten Lösung von kohlensaurem Natron das Benzoylhydrür vollständig wieder abgeschieden werden.

Das ächte (blausäurehaltige) Bittermandelöl hat ein spec. Gew. von 1,040 — 1,044. Das aus den Anilinfabriken stammende und zur Darstellung der Theerfarben nicht geeignete Nitrobenzol oder Mirbanöl hat eine Dichte von 1,180 — 1,201 (= 24—25° B.).

Haben qualitative Proben gezeigt, dass ein verdächtiges Bittermandelöl Mirbanöl enthält, so ermittelt man dessen Menge auf folgende Weise:

5 CC. des zu prüfenden Oeles werden genau gewogen. Bestünden sie aus reinem Bittermandelöl, so würden sie (bei 12,5° C.) 5,205 bis 5,220 Grm. wiegen, wären sie dagegen nur Mirbanöl, so wäre ihr Gewicht = 5,9 — 6,0 Grm. Aus dem Gewicht obiger 5 CC. lässt sich mithin ein approximativer Schluss auf die quantitativen Verhältnisse der beiden Flüssigkeiten in der untersuchten Probe ziehen, wobei folgende Tabelle benutzt werden kann:

5 CC. reines Bittermandelöl (100 p.C.) wiegen 5,20 Grm.

5 CC. eines Gemisches von 75 B. und 25 Mirbanöl wiegen 5,39 Grm.

---

*) A. Duflos, Prüfung chem. Arzneimittel, 3. Aufl. 1866, p. 196.

5 CC. eines Gemisches von 50 B. und 50 Mirbanöl wiegen 5,57 Grm.

5 CC. eines Gemisches von 25 B. und 75 Mirbanöl wiegen 5,76 Grm.

5 CC. Mirbanöl (100 p.C.) wiegen 5,9—6,0 Grm.

Die 5 CC. des Oeles bringt man in eine Mischflasche mit 35 bis 40 CC. einer Lösung von Natronbisulfit von mindestens 1,225 spec. Gew. (= 28° B.) zusammen, schüttelt tüchtig um, bringt das Volumen der Mischung durch Wasserzusatz auf 50 CC. und giebt dieselbe in die Bürette, die man sich selbst überlässt, bis das Mirbanöl auf der Oberfläche der specifisch schwereren Flüssigkeit als klare Oelschicht sich abgeschieden hat, deren Menge man abliest.

Wendet man zum genauen Messen des abgeschiedenen Mirbanöles noch eine in Zehntel-Kubiccentimeter eingetheilte Pipette an, so kann man die Menge des Zusatzes zum Bittermandelöl bis auf 1—2 p.C. genau bestimmen. Um die Consistenz des Oeles zu verringern und die Vereinigung der Oeltröpfchen zu beschleunigen, empfiehlt W. die Gesammtflüssigkeit mit 5 CC. Benzol oder leichtem Petroleum durchzuschütteln, um durch dessen Volumenzunahme die Quantität des Mirbanöles zu erfahren.

Versuch I. 5 CC. einer Mischung von gleichen Raumtheilen Bittermandelöl und Mirbanöl, gaben, nach obiger Methode behandelt, 24,25 Zehntel-Kubiccentimeter Mirbanöl.

Versuch II. 5 CC. eines käuflichen (für die Seifenindustrie bestimmten, äusserst wohlfeilen) Bittermandelöles ergaben 29,2 Zehntel-Kubiccentimeter (mithin ungefähr 60 p.C.) Zusatz.

---

4) Ueber das spec. Gew. wässeriger Lösungen der Phosphorsäure.

J. Watts hat wässerige Lösungen von Phosphorsäure auf ihr spec. Gew. und ihren Gehalt an wasserfreier Säure untersucht und darüber folgende Tabelle gegeben, welche sicherlich manch Bedürfniss darnach befriedigt und insofern Vertrauen verdient, als der Vf. die möglichste Sorgfalt bei der Analyse aufgewendet und die erhaltenen Resultate durch

mehrfache Proben controlirt hat. (Journ. Chem. Soc. [2] IV. 199).

Die Tabelle bezieht sich auf Beobachtungen bei 15°,5 C. und verlangt strenges Einhalten dieser Temperatur wegen des starken Ausdehnungscoëfficienten dieser Lösungen.

Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$	Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$	Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$
1,508	49,60	1,392	40,86	1,293	32,71
1,492	48,11	1,384	40,12	1,285	31,94
1,476	47,10	1,376	39,66	1,276	31,03
1,464	45,63	1,369	39,21	1,268	30,13
1,453	45,38	1,256	38,00	1,257	29,16
1,442	44,13	1,347	37,37	1,247	28,24
1,434	43,95	1,339	36,74	1,236	27,30
1,426	43,28	1,328	36,15	1,226	26,36
1,418	42,61	1,315	34,82	1,211	24,79
1,401	41,60	1,302	33,49	1,197	23,23

Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$	Spec. Gew.	Procent. Gehalt an $\dddot{P}$
1,185	22,07	1,081	10,44
1,173	20,91	1,073	9,53
1,162	19,73	1,066	8,62
1,153	18,81	1,056	7,39
1,144	17,89	1,047	6,17
1,136	16,95	1,031	4,15
1,124	15,64	1,022	3,03
1,113	14,33	1,014	1,91
1,109	13,25	1,066	0,79
1,095	12,18		

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in der wässerigen Lösung fand der Verfasser das sicherste Verfahren in dem Verdampfen mit einer gewogenen Menge Bleioxyds, nachdem er vergeblich statt dessen Magnesia und Zinkoxyd versucht hatte und das titrirende Verfahren mittelst Uranoxydsalzes ganz unzuverlässig gefunden hatte.

Das reine Bleioxyd bereitete er für diesen Zweck durch Behandeln der Mennige mit Salpetersäure und Glühen des rückständigen Superoxyds.

Die Phosphorsäure stellte der Vf. aus gewöhnlichem Phosphor dar (er sagt nicht, ob er auch auf Arsen die Lösung untersuchte, eine jetzt ganz übliche und fast unvermeidliche Verunreinigung jeden Phosphors, aber man darf es wohl voraussetzen, dass er sich vor solchem Irrthum zu schützen bemüht hat).

Anomalien im spec. Gew. fanden sich nicht vor, denn trotz der starken Wärmeentwickelung, welche die syrupsdicke Säure beim Verdünnen mit Wasser darbietet, findet doch keine Volumcondensation statt.

---

5) Chlorsulfoform.

Diese neue Verbindung erhielt W. N. Hartley (Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 33) gelegentlich der Darstellung einer grösseren Menge Einfach-Chlorkohlenstoffs (CCl oder C_2Cl_4). Um nämlich dem Rohproduct beigemengten Anderthalb-Chlorkohlenstoff (C_2Cl_6) zu reduciren, behandelte der Vf. dasselbe mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung ($C_2Cl_6 + (KHS)_2 = C_2Cl_4 + 2KCl + H_2S + S$), fällte mit Wasser aus und unterwarf den abgeschiedenen Einfach-Chlorkohlenstoff der Destillation. Dabei hinterblieb in der Retorte ein brauner Rückstand, welcher für sich erhitzt ein Sublimat von Schwefel und feinen Krystallnadeln lieferte. Durch Auskochen mit Alkohol und Thierkohle wurden die Krystalle gelöst und beim Verdunsten schwach gelblich wieder erhalten. Sie besassen die Zusammensetzung $C_2Cl_2S_3$, in 100 Th.:

		Ber.
Kohlenstoff .	12,93	12,56
Schwefel . .	50,43	50,26
Chlor . . .	36,52	37,17

lassen sich demnach als Sulfoform ansehen, in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor vertreten sind.

Dieses gechlorte Sulfoform hat folgende Eigenschafteu: die feinen Nadeln besitzen einen eigenthümlichen uuangenehmen Geruch, lösen sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und den flüssigen Kohlenchloriden. Schmelzpunkt nicht unter

250° C. und sublimirbar vor dem Schmelzen. Mit Salpetersäure bei 130° erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelsäure und weisse Krystallblätter, welche Schwefel enthalten.

Für die Entstehung des Chlorsulfoforms weiss der Vf. keine Erklärung zu geben, ausser dass der frei gewordene Schwefel sich mit C_2Cl_2 (Halbchlorkohlenstoff) vereinigt welcher einen Verunreinigungsbestandtheil der beiden andern Kohlenchloride bildete. Dafür spricht, dass reiner C_2Cl_6 von Kaliumsulfhydrat gar nicht angegriffen wird und C_2Cl_2 nur dann, wenn eine hinlängliche Menge Schwefel während der Reaction frei wird.

---

6) Molybdänsaure Salze.

Herr Prof. Gottlieb hat der Wiener Akademie eine Abhandlung seines Assistenten F. Ulik über Molybdänsäure und deren Salze vorgelegt, worin gezeigt wird, dass es 6 verschiedene Reihen von molybdänsauren Salzen giebt, welchen folgende allgemeine Formeln entsprechen:

$MO,MoO_3 + nHO$
$MO,2MoO_3$
$3MO,7MoO_3 + nHO$
$MO,3MoO_3 + nHO$
$MO,4MoO_3 + nHO$
$MO,8MoO_3 + nHO.$

Die bisher bekannten Salze der Molybdänsäure gehören in die 1., 3. und 4. Reihe. Es ergab sich aus den Untersuchungen, dass die Salze der vierten Reihe sich durch gewisse allgemeine Eigenschaften auszeichnen und dass sie in zwei verschiedenen Modificationen auftreten können, von denen die eine krystallinisch, die andere amorph ist. Dasselbe gilt von den Salzen der 5. Reihe. Die Salze der letzten Reihe krystallisiren deutlich, mitunter schön, und sind meist löslich im Wasser.

Ferner ergab sich, dass zwischen Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure eine entschiedene Analogie herrscht, indem die Molybdänsäure ein der schwefelsauren Magnesia analog zusammengesetztes Magnesiasalz: $MgO,MoO_3 + 7HO$

bildet, welches mit den neutralen Alkalisalzen Doppelsalze von der Zusammensetzung:

$$KO,MgO,2MoO_3 + 2HO,NH_4O,MgO,2MoO_3 + 2HO$$

zu bilden vermag. Auch lässt sich in ersterem Doppelsalze die Hälfte der Molybdänsäure durch Chromsäure substituiren. Es wird ferner berichtet über ein Kali-Natron-Doppelsalz der Molybdänsäure, über eine in schönen Krystallen auftretende und interessante Eigenschaften zeigende Oxydationsstufe des Molybdäns, sowie über die Darstellung und Eigenschaften der löslichen Molybdänsäuren. (Anz. d. Wien. Akad. v. 9. Mai).

---

7) Ueber die Bedeutung des Kochsalzes für den menschlichen Organismus.

Ueber diesen Gegenstand haben die Candidaten der Medicin Verson und Klein der Wiener Akademie eine Abhandlung vorgelegt.

Verson hat sich in zwei je achttägigen Perioden des Genusses gesalzener Speisen enthalten. Die Salzenthaltung wurde mit der grösstmöglichen Strenge durchgeführt. Von einem Normalverbrauche von circa 25 Grm. täglich wurde auf 1,5 Grm. herabgegangen, welche die in den Nahrungsmitteln selbst enthaltene Kochsalzmenge ist.

Bei solchem Regimen hat Verson im Laufe von acht Tagen 45 Grm. Kochsalz mehr ausgegeben als eingenommen. Das Blut, welches durch wiederholte Aderlässe gewonnen und untersucht wurde, betheiligte sich bei dieser Mehrausgabe mit circa 5 Grm. und verlor mit dem Kochsalze auch beinahe ein p.C. seines Wassers.

Nach dem Versuche überlud sich der Körper im Laufe von fünf Tagen mit mehr Kochsalz und Wasser als er in acht Tagen verloren hatte. In diesen fünf Tagen wurde die Einnahme von der Ausgabe um circa 56 Grm. übertroffen, wovon etwas über 6 Grm. dem Blute zu Gute kamen; gleichzeitig stieg der Wassergehalt des Blutes von 78,21 p.C. auf 79,29 p.C. Diese Zunahme an Wasser machte sich auch geltend in der Gewichtszunahme des gesammten Körpers um 1,6 Kilogrm. Während dieser Tage stieg die Menge des Getränkes, während

die Harnmenge auffällig sank, und zwar von 1115 CC auf 650 CC am ersten Tage des wieder eröffneten Kochsalzgenusses.

Während des Kochsalzhungers war die Menge der ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen erhöht, und zwar fielen die Zahlen in der ersten Versuchsperiode noch höher aus als in der zweiten.

In den ersten Tagen der ersten Versuchsperiode wurde der Zustand ziemlich schlecht ertragen. Die Körpertemperatur war erhöht, es machte sich ein Gefühl von Völle im Magen und dann eine beträchtliche Mattigkeit geltend. In den letzten Tagen nahmen diese Erscheinungen eher ab als zu, und in der zweiten Versuchsperiode wurde der Zustand überhaupt besser vertragen.

Die Verfasser kommen zu dem Schlusse, dass die Chlorarmuth für den Organismus ein Reiz sei, in dem Sinne, wie es Rosenthal von der Sauerstoffarmuth des Blutes für das Athmungscentrum und Stricker von der verminderten Concentration des Blutes überhaupt für die farblosen Blutzellen nachgewiesen haben. In Folge des Reizes trete die erhöhte Consumtion der Eiweisskörper ein und darin sei auch das Gefühl der Mattigkeit begründet. Für den Reiz in Folge der Chlorarmuth könne aber der menschliche Organismus abgestumpft werden.

Das Kochsalz ist also nur insofern ein unentbehrliches Nahrungsmittel, als wir vom Hause aus daran gewöhnt sind, als sich ja schon der Embryo in dem kochsalzhaltigen Plasma der Mutter badet. Man könnte aber allmählig dieses Genussmittel restringiren, ohne dass deswegen der Organismus mehr darunter zu leiden brauchte, als diess bei der Restringirung anderer gewohnter Genussmittel der Fall ist.

(Anz. d. Wien. Akad.)

---

8) Ueber die Bromderivate der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure

giebt H. Hlasiwetz (Sitzungsber. der kais. kön. Akad. d. Wissensch. zu Wien) folgende vorläufige Notiz:

Die genannten drei Säuren bromiren sich gleich der Protocatechusäure sehr schnell und leicht durch einfaches Zusammenreiben mit Brom in einer Reibschale.

Nachdem man einen kleinen Ueberschuss an Brom hinzugebracht hat, erwärmt man die Schale auf dem Wasserbade, und hat, nachdem alles Flüchtige verjagt ist, etwas gefärbte, zu Pulver zerreibliche Massen, die durch Umkrystallisiren völlig rein werden.

Hierzu genügt bei der Bromgallussäure und Brompyrogallussäure siedendes Wasser; für die Bromoxyphensäure muss verdünnter Alkohol angewendet werden.

Die *Bromgallussäure*, $C_7H_4Br_2O_5$, bildet monoklinoëdrische Krystalle. Sie haben einen Stich ins Bräunliche, und lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht. Die Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid violettblau, mit Ammoniak feuerroth, später braun. Mit Barytwasser entsteht ein Niederschlag, der sich beim Schütteln indigoblau färbt.

Brompyrogallussäure, $C_6H_3Br_3O_3$, bildet glänzende flache Nadeln des rhombischen Systems von lichter Lederfarbe, die sich schwerer als Bromgallussäure, aber vollständig in heissem Wasser lösen. Ihre Reactionen gegen die genannten Reagentien sind fast genau dieselben wie die der vorigen Verbindung.

Die *Bromoxyphensäure*, $C_6H_2Br_4O_2$, ist in Wasser unlöslich, aus verdünntem Weingeist sehr krystallisationsfähig, und erscheint in lichtröthlich bräunlichen Nadeln des rhombischen Systems. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, mit Aetzkali wird sie goldgelb, mit Barytwasser entsteht eine gelbliche gelatinöse Fällung.

Aus der Einwirkung des Kalis auf die Bromoxyphensäure wäre eine Säure von der Formel der Akonitsäure $C_6H_6O_6$ zu erwarten gewesen. Wahrscheinlich in Folge einer tiefer greifenden Spaltung erhielt ich jedoch Essigsäure und Oxalsäure.

X.

Ueber den Farbstoff des Safrans.

Von

Dr. B. Weiss.

(Mitgetheilt von Prof. A. Claus.)

Die ziemlich weit auseinandergehenden Angaben über den Safranfarbstoff (Polychroit), welche von Henry*), Lagrange**) und Quadrat***) vorliegen, führen leicht zu der Vermuthung, dass diese Chemiker nicht alle die *gleiche* Substanz unter Händen gehabt, sondern durch die Operationen der Gewinnung selbst mehr oder weniger veränderte Stoffe beschrieben haben möchten. In der That scheinen Untersuchungen, die Dr. Weiss im vorigen Sommer im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt hat, und deren wesentliche Resultate ich im Folgenden kurz zusammenstelle, eine Bestätigung dieser Vermuthung geliefert zu haben.

Es handelte sich zunächst darum, den Farbstoff zu isoliren auf einem Wege, auf welchem alle solche Reactionen vermieden werden, die eine Modificirung leicht veränderlicher Substanzen bewirken können. In diesem Sinne schien die einfachste Methode die folgende zu sein: der bei 100° getrocknete Safran wird zunächst in einem Mohr'schen Extractionsapparat mit Aether erschöpft, wodurch der grösste Theil der Substanzen, welche das Lagrange'sche und Henry'sche Präparat verunreinigten, namentlich Fette, Wachs und ätherisches Oel entfernt werden. In den Safrannarben selbst bleibt nach dieser Extraction ausser dem unveränderten Farbstoff Gummi, Pflanzenschleim und Zucker nebst den anorganischen Salzen zurück; durch Digeriren mit Wasser lassen sich diese Körper alle in Lösung bringen und auf Zusatz der gehörigen Menge absoluten Alkohol's werden aus dieser wässerigen Lösung Gummi, Pflanzenschleim und die meisten Aschenbestand-

*) Journ. de Pharm. 1821.

**) Journ. de Pharm. 1812.

***) Dies. Journ. 1852.

theile entfernt. Wird nun die so erhaltene weingeistige Lösung mit Aether gemischt, so scheidet sich der Farbstoff nur mit geringen Mengen von Zucker und Salzen verunreinigt, ab.

Der aromatische Bestandtheil des Safrans, der fast vollständig in dem ersten ätherischen Extract sich befindet, ist wesentlich ein ätherisches Oel, aber in so geringer Quantität vorhanden, dass aus einem Pfund Safran nicht einmal die für eine Elementaranalyse nöthige Menge im reinen Zustand erhalten werden konnte. Es ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das den angenehmen süsslichen Geruch des Safrans in hohem Grade besitzt, bei längerem Stehen an der Luft dickflüssig wird und sich verharzt. In Wasser gebracht verschwindet es allmählich unter Zurücklassung eines weissen Häutchens, während die Flüssigkeit saure Reaction annimmt; salpetersaures Silberoxyd reducirt es sehr schnell, schon in der Kälte.

Der Farbstoff, wie er in der oben beschriebenen Weise durch Fällen mit Aether aus der weingeistigen Lösung erhalten wird, ist ein schön orangerother Niederschlag, der sich zu einer vollkommen durchsichtigen Masse von honigartiger Consistenz absetzt. Ueber Schwefelsäure trocknet diese zu einem brüchigen, schön rubinrothen, glasglänzenden Körper ein, der begierig aus der Luft Wasser anzieht und allmählich zerfliesst. Er besitzt keinen Geruch, dagegen einen etwas süsslichen Geschmack und löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist sehr leicht auf. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol lässt sich nur eine sehr geringe Menge (nur bis zur schwach weingelben Färbung) in Lösung bringen, und wenn die honigartige Masse mit absolutem Alkohol behandelt wird, so wird ihr das Wasser entzogen, sie verliert ihre zähe Consistenz und geht in einen harten, pulverigen Zustand über. An der Luft erleidet die Substanz fast keine Veränderung und auch der Einwirkung von schwefliger Säure widersteht der Farbstoff; beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff aber durch die wässerige Lösung nimmt diese ein dunklere, gelbbraune Färbung an, und durch salpetrige Säure wird sie rasch, durch Chlor augenblicklich vollständig entfärbt.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech wird der Farbstoff

anfangs etwas dunkler und stark glänzend, bei stärkerem Erhitzen bläht er sich auf unter Entwicklung gelber Dämpfe, die den charakteristischen Caramelgeruch deutlich erkennen lassen, dann tritt Verkohlung ein und beim vollständigen Verbrennen der entstandenen, porösen Kohle hinterbleiben kleine Mengen von kohlensauren Alkalien. Danach ist der Farbstoff noch nicht im reinen Zustand isolirt, sondern noch durch eine, wenn auch geringe Menge von Salzen und Zucker verunreinigt, welcher letztere durch die Fehling'sche Reaction auf das evidenteste nachgewiesen werden konnte. Eine vollständige Entfernung dieser Verunreinigung ist leider auf keine Weise gelungen: Versuche mit allen nur denkbaren Lösungsmitteln führten zu keinem Resultat. Eine Zersetzung des Zuckers durch Gährung konnte wohl eingeleitet werden, aber nach kurzer Zeit schlug sich der Farbstoff auf der Hefe nieder, so dass man aus Furcht, es möchte auch der Farbstoff eine Zersetzung erleiden, auch dieses Verfahren aufgeben musste; dialytische Versuche blieben ebenfalls erfolglos. Beim Durchfiltriren der wässerigen Lösung durch Thierkohle wird der Farbstoff allerdings in ziemlicher Menge aufgenommen, aber auch damit ist Nichts gewonnen, weil er der Kohle, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht wieder entzogen werden kann; der gleiche Umstand macht die Anwendung von Pflanzenfaser erfolglos. Durch basich-phosphorsauren Kalk oder kohlensaure Magnesia lässt sich der Farbstoff ebenfalls niederschlagen, aber diese Bindungen sind so locker, dass beim Auswaschen mit Wasser schon der grösste Theil des Farbstoffs in's Filtrat geht, ehe noch aller Zucker entfernt ist. Frischgefälltes Thonerdehydrat schien in dieser Weise noch am ersten ein günstiges Resultat zu versprechen, insofern zwar auch immer beim Auswaschen ein etwas gelbgefärbtes Filtrat entsteht, aber doch der grösste Theil des Fabstoff's in der Thonerdeverbindung zurückgehalten bleibt, nachdem die Verunreinigungen entfernt sind. Von dieser Thonerdeverbindung, der Einfachheit halber bezeichnen wir sie als *Thonerdelack*, wurde eine grössere Quantität dargestellt, und so lange durch Ausspühlen mit Wasser gereinigt, bis das abfliessende Waschwasser keine Spur einer Zuckerreaction mehr erkennen liess. Durch Kochen

mit Wasser oder verdünntem Weingeist wird diesem Lack jedoch der Farbstoff nicht wieder entzogen, es entstehen allerdings dabei schwach gelb gefärbte Lösungen, aus denen aber nach dem Abdunsten ein thonerdehaltiger Rückstand resultirt. Schien uns dieses Verhalten zu der Vermuthung zu berechtigen, dass wir es in dem Thonerdelack mit einer bestimmten chemischen Verbindung des Farbstoffes mit Thonerdehydrat zu thun hätten, so bewiesen angestellte Analysen das Gegentheil. Aus zwei verschiedenen Darstellungen erhaltener Lack wurde bei 100° getrocknet, und so analysirt, dass in je einem Theil die Thonerde direct bestimmt, der andere Theil aber einer Elementaranalyse unterworfen wurde. Die Thonerdebestimmungen lieferten für beide Präparate ziemlich gleiche Zahlen (67,69 und 67,44 p.C.): Für die Elementaranalysen, auf die nach Abzug der Thonerde bleibende organische Substanz und Wasser berechnet, stellten sich aber solche Differenzen heraus, dass eine directe analytische Untersuchung des Lack's aufgegeben werden musste. Noch blieb uns die Möglichkeit, vielleicht durch Behandeln mit verdünnten Säuren aus dem Lack die Thonerde entfernen und so zu reinem Polychroit gelangen zu können. Wir wandten zu diesem Zwecke verdünnte Schwefelsäure an, und beobachteten dabei eine Reaction, die schon von Henry angegeben ist und auch uns beim Behandeln des Honigfarbstoffes mit verdünnten Säuren schon aufgefallen war: eine Reaction, welche uns bei genauerer Ueberlegung die Resultatlosigkeit für die directe Untersuchung des primären Safranfarbstoffs wohl einsehen liess. Es tritt nämlich durch Einwirkung verdünnter Säuren eine Zerlegung des Polychroit's ein und zwar in 3 Körper: *in einen rothen, dem Polychroit äusserlich ganz ähnlichen* (secundären) *Farbstoff,* in *Zucker* und *in ein aromatisches Oel von dem charakteristischen Geruch des Safrans.* Dieser letztere Umstand namentlich musste uns zu der Vermuthung führen, dass in den Safrannarben ursprünglich nur ein *Glykosid,* eben der sogenannte Polychroit enthalten sei, *durch dessen Zerlegung erst der aromatische Bestandtheil gebildet werde;* und wenn wir auch die chemische Identität des direct aus dem Safran gewonnenen und des beim Zersetzen des Polychroit's durch Säuren künst-

lich dargestellten Oeles nicht analytisch belegen können, weil die Menge des ersteren dazu nicht ausreichendes Material bot; so sind doch die äusseren Eigenschaften beider Körper so vollkommen übereinstimmend, dass uns kaum ein Zweifel daran aufkommen kann; und ganz besonders scheint noch der Umstand dafür zu sprechen, dass eben aus den Narben direct so *wenig* ätherisches Oel erhalten wird. Nimmt man diese Speculation als der Wahrheit entsprechend an, dann ist es auch klar, dass das, was als Polychroit aus dem Safran erhalten wird, keinen reinen chemischen Körper repräsentirt, sondern dass darin neben den primären Farbstoff auch grössere oder kleinere Mengen des secundären Farbstoff's enthalten sein müssen, da bei den beschriebenen Darstellungsoperationen dieser wenigstens zum grössten Theil mit jenem den gleichen Weg verfolgt. Und in diesem Sinne muss natürlich eine analytische Untersuchung des Polychroits ganz zwecklos erscheinen. Damit war der Untersuchung ein neuer Gesichtspunkt eröffnet und es wurde zur Untersuchung der Spaltungsproducte des Polychroits geschritten, und diese gelang aus dem verhältnissmässig spärlichen Material nur dadurch, dass sich neben dem ätherischen Oel auch zugleich der secundäre Farbstoff vollständig gewinnen lässt. Für die Zersetzung mit Schwefelsäure benutzten wir eine wässerige, verdünnte Lösung des honigartigen Farbstoffs, welcher in einer tubulirten Retorte unter Einleiten eines Stromes Wasserstoffgas nach und nach verdünnte Schwefelsäure zugefügt wurde. Dabei ist nur zu beachten, dass kein zu grosser Ueberschuss von Schwefelsäure gegeben wird, weil in diesem Falle bei der nachherigen Destillation des ätherischen Oeles braune Zersetzungsproducte erzeugt werden, welche die Reindarstellung des secundären Farbstoff's sehr erschweren und natürlich einen Verlust an Material bedingen.

Der secundäre Farbstoff, welchem wir den Namen *Crocin* beilegen, stellt so, wie er bei der angegebenen Reaction erhalten wird, ein schön roth gefärbtes Pulver dar; er entwickelt im reinen Zustand mit Schwefelsäure behandelt keinen Geruch mehr nach aromatischem Oele; in Alkohol ist er sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Aether ge-

fällt; Wasser löst nur sehr wenig von ihm auf, dagegen in verdünnten Alkalien löst er sich leicht zu hellgelben Flüssigkeiten, die ihn auf Zusatz von Säuren wieder in purpurrothen Flocken fallen lassen. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge erleidet er Zersetzung und die sich dabei entwickelnden Dämpfe besitzen einen eigenthümlichen, stechenden, scharfen Geruch. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure erzeugen denselben Farbenwechsel, wie mit Polychroit, in sehr dünnen Schichten mit Schwefelsäure übergossen entsteht zuerst eine tiefblaue Färbung, die allmählich ins Violette und endlich in braun übergeht; bei der gleichen Reaction mit Salpetersäure tritt eine grüne Färbung ein, die durch gelb in braun übergeht. In Wasser vertheiltes Crocin geht nach Zusatz von Salpetersäure vollkommen in farblose Lösung, in der sich keine Oxalsäure nachweisen lässt; durch Chlor wird es entfärbt, schweflige Säure ist ohne Einwirkung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbt sich das Crocin anfangs dunkler, beginnt dann etwa bei 150° sich aufzuhlähen, entsendet dabei gelbe Dämpfe ohne Caramelgeruch und verbrennt endlich vollständig. Bei der Elementaranalyse wurden erhalten: 63,1 p.C. C und 6,7 p.C. H; und 63,41 p.C. C und 6,59 p.C. H.

Um das Atomgewicht festzustellen, wurde die Bleiverbindung dargestellt, indem die alkoholische Lösung des Crocins mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker gefällt wurde; der orangegelbe Niederschlag ist etwas in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich; durch fortgesetztes Auswaschen mit Alkohol und Wasser wurde er gereinigt; doch scheint ihm zu lange anhaltendes Behandeln mit ersterem Farbstoff zu entziehen, da sich, je länger das Auswaschen fortgesetzt wurde, ein um so grösserer Bleigehalt ergab. Drei Analysen, bei denen nach der Verbrennung das Blei im Porzellanschiffchen bestimmt werden konnte, ergaben die folgenden Resultate:

I. 46,97 p.C. C, 4,3 p.C. H und 27,85 p.C. PbO.
II. 47,2 p.C. C, 4,6 p.C. H und 27,12 p.C. PbO.
III. 45,4 p.C. C, 4,47 p.C. H und 28,62 p.C. PbO.

Unter der Voraussetzung, dass in der Bleiverbindung Blei für Wasserstoff eingetreten anzunehmen ist, ergiebt sich über-

einstimmend mit den obigen Analysen daraus für das Crocin die Zusammensetzung $C_{32}H_{18}O_{12}$.

	Ber.	Gef.		
		I.	II.	III.
C_{32} = 192	62,76	63,1	63,4	—
H_{18} = 18	5,87	6,7	6,5	—
O_{12} = 96	31,37	—	—	—

	Ber.	Gef.		
		I.	II.	III.
C_{32} = 192	47,00	46,97	47,28	45,42
H_{17} = 17	4,15	4,30	4,60	4,47
O_{11} = 88	21,51	—	—	—
PbO = 112	27,34	27,85	27,12	28,62

Im Laufe unserer Untersuchungen erhielten wir mehrmals einen rothgefärbten Körper, der in vielen Beziehungen mit dem Crocin Aehnlichkeit hat. Bei der Darstellung des honigartigen Polychroits blieben nämlich nach der letzten Fällung mit Aether tingirte Flüssigkeiten, aus denen sich nach dem Abdestilliren des Aethers und des grössten Theiles des Alkohols beim längeren Stehen in kleinen Mengen nach und nach eine prachtvoll dunkelrothe Substanz ausschied, während sich in diesen Flüssigkeiten der aromatische Geruch des Safrans und zwar nicht einmal in unbedeutendem Grade bemerkbar machte. Dieser Farbstoff, der sich auch, wenn Polychroit in alkoholischer Lösung längere Zeit an der Luft stehen gelassen wird, bildet und vielleicht in Folge von Essigsäurebildung aus dem Polychroit erzeugt wird, stimmt in beinahe allen seinen Eigenschaften mit dem Crocin überein: nur ist er in Alkohol etwas weniger, in Wasser dagegen leichter löslich als letzteres. Die Analysen lieferten:

I. 61,60 p.C. C und 7,09 p.C. H;
II. 61,68 p.C. C und 7,30 p.C. H;
III. 61,98 p.C. C und 7,49 p.C. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel eines Crocinhydrat's nämlich $C_{32}H_{19}O_{13} = C_{32}H_{18}O_{12}.HO$; und der Umstand, dass dieses interessante Product in Alkohol gelöst und mit absolutem Aether gefällt, einen dem Crocin auch in den Löslichkeitsverhältnissen ganz entsprechenden Niederschlag liefert, scheint diese Annahme zu bestätigen. Leider genügten die

Mengen, die zu Gebote standen, nicht, um mit Sicherheit den Beweis dafür zu liefern.

Das beim Zersetzen des Polychroits entstehende ätherische Product ist ein leichtbewegliches, gelbes Oel, das, wie gesagt, den starken, aromatischen Geruch des Safrans in hohem Grade besitzt; sein Siedepunkt konnte nicht ganz genau ermittelt werden, er liegt zwischen 208—210° C. Mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, wird es von Wasser nicht gelöst; aber bei längerer Berührung mit Wasser wird es zersetzt, es bleiben nur noch die Contouren der einzelnen Oeltropfen in Form weisser Häutchen und die wässerige Flüssigkeit nimmt saure Reaction an. Kalilauge entwickelt beim Erhitzen unter Zersetzung stechende Dämpfe, alkoholische Kalilösung bewirkt Verharzung; Silberlösung wird sehr schnell, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, reducirt; saure schwefligsaure Alkalien bilden mit ihm keine Verbindung; dagegen beim Schütteln mit, freies Jod haltender Jodkaliumlösung nimmt das Oel Jod auf, indem es sich braun färbt, Alles Reactionen, die das aus den Safrannarben direct ausgezogene Oel ganz ebenso liefert. Es scheint, dass das Oel an der Luft eine allmähliche Oxydation erleidet, wenigstens möchten die Differenzen in den Analysen, welche einestheils mit dem direct gewonnenen Oel, anderntheils nach nochmaliger fractionirter Destillation im Wasserstoffstrom mit demselben vorgenommen wurden, darauf hindeuten. Die ersteren Analysen ergaben nämlich:

I. 78,11 p.C. C und 9,19 p.C. H,
II. 78,4 p.C. C und 9,4 p.C. H,
III. 78,61 p.C. C und 9,34 p.C. H.

Die mit der auf die angegebene Weise gereinigten Substanz angestellte Verbrennung ergab dagegen: 80,4 p.C. C und 9,5 p.C. H. Die letzteren Zahlen führen zu der Formel $C_{20}H_{14}O_2$, welche 80,0 p.C. C und 9,3 p.C. H. verlangt. Eine Dampfdichtebestimmung, welche übrigens keine Ansprüche auf grosse Genauigkeit machen kann, weil sie nur mit sehr wenig Material und noch dazu mit nicht einmal ganz gereinigter Substanz gemacht wurde, gab 6,33.

Noch schien es von Interesse, nachdem die Formeln für das Crocin und das ätherische Oel festgestellt waren, zu bestimmen, wie viel Zucker aus einer gewogenen Menge des Polychroits bei seiner Spaltung sich bildet, um so einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des letzteren ziehen zu können. Für diesen Versuch lässt sich der honigartige Farbstoff nicht gut direct verwenden, weil man ihn nicht leicht in vollständig trocknem Zustand zu erhalten vermag, wir benutzten dazu ein anderes Material, welches aus einem Niederschlag des Polychroits mit basisch essigsaurem Blei erhalten werden kann. Suspendirt man diese Bleiverbindung in vielem Wasser und setzt vorsichtig, tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu aber nicht so viel, dass alles Blei in schwefelsaures Salz übergeführt wird, so erhält man eine fast reine Auflösung von Polychroit, nach deren Eindampfen der letztere als eine rothe Masse zurückbleibt, die leicht und sicher vollkommen getrocknet werden kann, und nur durch geringe Mengen Zucker verunreinigt ist. Von dieser bei 100° C. getrockneten Substanz wurde eine bestimmte Menge genau abgewogen und in Wasser zu 50 C.C. gelöst; in einem Theile wurde der Zuckergehalt durch Titration mit Fehling'scher Lösung direct bestimmt, es ergaben sich 9,80 p.C. Zucker; ein zweiter gemessener Theil der Lösung wurde mit Schwefelsäure zur vollständigen Zersetzung des Polychroits gekocht, und nun ergaben sich bei der Titration 27,54 p.C. Zucker. Wenn man von der angewandten Substanz 9,8 p.C. abzieht und die übrigen 90,2 p.C. als Polychroit annimmt, so wären bei der Zersetzung desselben 19,49 p.C. Zucker gebildet. Diese Zahlen entsprechen ziemlich genau der Zuckermenge, welche sich berechnet, wenn man den Polychroit aus zwei Molekülen des secundären Farbestoffs und ein Molekül ätherischen Oeles und 1 Molekül Traubenzucker minus 1 Molekül Wasser bestehend ansieht. Dann folgte Formel $C_{96}H_{60}O_{36}$:

2 secundärer Farbstoff	$= C_{64}H_{36}O_{24}$
+ 1 ätherisches Oel . .	$= C_{20}H_{14}O_2$
+ 1 Zucker	$= C_{12}H_{12}O_{12}$
— 1 Wasser	$= H_2O_2$
	$C_{96}H_{60}O_{36}$

Nach dieser Formel würde sich die Entstehung von 19,6 p.C. Zucker berechnen.

Freiburg i/B., 3. Mai 1867.

XI.

Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff in organischen Verbindungen.

Das Resultat seiner weiteren Forschungen in dieser Richtung, welche jetzt speciell das Diazobenzol betreffen, theilt P. Griess mit in Journ. of Chem. Soc. [2] **5**, 36.

Die Entstehungsweise des Diazobenzols auf die eine Art hat der Vf. schon früher angeführt (dies. Journ. **98**, 311). Jetzt giebt er die leichteste Darstellungsmethode an, welche in der Behandlung des mit Wasser zu dickem Brei angerührten salpetersauren Anilins mit salpetrigsaurem Gas besteht. Sobald das Anilinsalz in Lösung gegangen ist, was unter starker Wärmeentwicklung geschieht, befindet sich darin das salpetersaure Diazobenzol, welches aus der von etwas Harz abfiltrirten Lösung nach Zusatz von Alkohol und Aether ausgefällt wird. Die abgeschiedenen Krystalle reinigt man durch Wiederlösen in kaltem schwachen Weingeist und Ausfällen mittelst Aethers, wobei man sie als lange weisse Nadeln gewinnt. Diese bestehen aus $C_6H_4N_2,NHO_3$. Der Process für ihre Bildung verläuft demnach so:

$$\underbrace{C_6H_7N.NHO_3}_{\text{Anilinnitrat}} + \underbrace{NHO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} = C_6H_4N_2.NHO_3 + 2H_2O.$$

Man muss aber bei dieser Darstellungsweise darauf achten, dass die Temperatur während des Einleitens der salpetrigen Säure nicht über 30° C. steigt, sonst tritt eine heftige Stickstoffentwicklung ein, die nicht vor der völligen Zerstörung der Substanz zu hemmen möglich ist.

Die oft mehrere Zoll langen weissen Nadeln des *salpetersauren Diazobenzols* lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol und fast gar nicht in Aether und Benzol. Im Exsiccator erleiden sie keinen Gewichtsverlust und schon

unter 100° C. explodiren sie überaus gewaltsam, schlimmer als Knallquecksilber und Jodstickstoff. Eiserne Platten von einigen Linien Dicke werden, wenn man etwas grössere Mengen auf ihnen erhitzt, zu Atomen zertrümmert. Auch durch Reibung, Druck und Schlag explodiren sie und man muss sie namentlich im trocknen Zustande äusserst vorsichtig behandeln.

Mit Wasser gekocht, zersetzt sich diese Verbindung in Carbolsäure, Salpetersäure und Stickstoff ($\mathrm{C_6H_4N_2.NHO_3 + H_2O = C_6H_6O + NHO_3 + N_2}$) und durch die Ermittelung der beiden letzteren gelang es die Zusammensetzung des Nitrats als $\mathrm{C_6H_4N_2.NHO_3}$ festzustellen.

Das *schwefelsaure Diazobenzol*, $\mathrm{C_6H_4N_2.SH_2O_4}$, wird aus dem sauren schwefelsauren Anilin wie das vorige bereitet, aber die Umwandlung geht nur sehr träge vor sich. Man kommt daher schneller zu dem Präparat, wenn das rohe Nitrat in concentrirter Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Alkohol und Aether vermischt wird, wobei sich das Sulfat mit etwas Wasser als Schicht am Boden des Gefässes niederschlägt. Nach Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit löst man die untere nochmals in absoluten Alkohol und fällt durch Aether und stellt die abgeschiedene Schicht in flache Gefässe unter den Exsiccator. Bald erstarrt sie zu einem Brei weisser Krystalle, welche man mit Aether-Alkohol wäscht, in verdünntem Weingeist löst und durch Aether wieder fällt.

Sofort aus der Mutterlauge entfernt und über Schwefelsäure getrocknet, ziehen die Krystalle an der Luft schnell Wasser an, lösen sich sehr leicht darin, schwer in absolutem Alkohol und gar nicht in Aether. Durch kochendes Wasser werden sie unter Gasentwicklung zersetzt, trocken erhitzt verpuffen sie schwach bei etwa 100° C.

Bromwasserstoffsaures Diazobenzol, $\mathrm{C_6H_4N_2.HBr}$, entsteht bei Einwirkung von Brom auf Diazoamidbenzol (dies. Journ 98, 310) entsprechend der Gleichung: $\mathrm{C_{12}H_{11}N_3 + 6Br = C_6H_4N_2.HBr + C_6(H_4Br_3)N + 2HBr}$. Wenn ätherische Bromlösung zu einer concentrirten Lösung des Diazoamidbenzols gesetzt wird, scheidet sich die neue Verbindung sofort aus

und in der Mutterlauge bleibt das Tribromanilin gelöst. Man befreit die ausgeschiedenen Krystalle sofort von der Mutterlauge, wäscht sie mit Aether bis zur Weisse und trocknet sie über Schwefelsäure, alles so schnell als möglich, weil sie sehr unbeständig sind. Sie bilden weisse perlglänzende Blätter, lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether, reagiren stark sauer und explodiren eben so leicht und heftig wie das Nitrat. Auch trocken zersetzen sie sich in wenigen Tagen.

Ein *Superbromid*, $C_6H_4N_2.HBr.Br_2$, erhält man durch Behandlung wässeriger Lösung des Nitrats mit Bromwasser. Es bildet gelbe Tafeln, die in Wasser und Aether nicht, in Alkohol schwer sich lösen und bei geringer Temperaturerhöhung schon verpuffen.

Das *Platinsalz*, $C_6H_4N_2.HCl.PtCl_2$, scheidet sich bei Zusatz von Platinchlorid zu der concentrirten wässerigen Nitratlösung des Diazobenzols in gelben Prismen aus, die unlöslich in Alkohol und Aether sind, beim Erhitzen verpuffen und sich von selbst zersetzen.

Das *Goldsalz*, $C_6H_4N_2.HCl.AuCl_3$, schlägt sich als hellgelbes krystallinisches Pulver zu Boden, welches in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol aber löslich ist.

Durch den Eintritt des Stickstoffs an die Stelle von Wasserstoff hat das Anilin von seinen stark basischen Eigenschaften so viel eingebüsst, dass das Diazobenzol, obwohl noch basisch, doch auch mit stärkeren Basen als Säure sich verbinden kann. Von dieser Art Verbindungen hat der Vf. folgende dargestellt.

Kali-Diazobenzol, $C_6H_4N_2.KHO$, durch Zersetzung des Nitrats mit überschüssigem Kali bereitet und nach gehöriger Reinigung schliesslich aus alkoholischer Lösung durch Aether ausgefällt, krystallisirt in weissen weichen Blättern, die an der Luft roth werden, sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, lösen, erhitzt bei 130° explodiren und trocken sich lange unzersetzt aufbewahren lassen. Die stark alkalische Lösung dagegen färbt sich bald gelb und scheidet nachher eine rothgelbe Substanz ab.

Silber-Diazobenzol, $C_6H_4N_2.AgHO$, fällt als chocolade-

farbiger Niederschlag, wenn die vorige Verbindung mit Silbernitrat versetzt wird. Er ist sehr beständig, unlöslich in den gewöhnlichen neutralen Menstruis, aber leicht in Salpetersäure und explodirt erhitzt heftig.

Baryt-Diazobenzol durch Wechselzersetzung der Kali- mit einer Barytverbindung, bildet weisse schwerlösliche Nadeln, die gelblich werden und sich zersetzen.

Zink-Diazobenzol ist ein weisses amorphes unlösliches Pulver. Eben so *Blei*-Diazobenzol. Die Kupferverbindung ist braun, die Quecksilberverbindung weiss.

Diazobenzol, $C_6H_4N_2$, erhält man als dickes gelbes höchst unbeständiges Oel von eigenthümlichem Geruch, wenn die obige Kaliverbindung mit Essigsäure zersetzt wird. Schon nach kurzer Zeit entwickelt es Gas und verwandelt sich in eine braunrothe Substanz und dabei findet so starke Wärmeentwicklung statt, dass gefährliche Explosionen zu befürchten sind. Aether löst es sogleich mit rother Farbe, aber die Gasentwicklung fährt tumultuarisch fort.

Auch mit organischen Basen verbindet sich das Diazobenzol und als solch eine Verbindung kann zunächst das früher (dies. Journ. 98, 310) beschriebene Diazoamidbenzol betrachtet werden. In der That löst sich die Formel dieses Körpers in die des Diazobenzols und Anilins auf $\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_7N\end{matrix}\right.$ und man kann sie eben so gut durch Behandlung des salpetersauren Diazobenzols mit Anilin gewinnen als auf die früher angegebene Weise.

In gleicher Art kann man eine Verbindung des *Diazobenzols* mit *Bromanilin*, $\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_6BrN\end{matrix}\right.$, in gelben Nadeln oder Tafeln, leicht in Aether, schwerer in Alkohol löslich, gewinnen, deren Platinsalz $C_{12}H_{10}BrN_3 . HCl . 2PtCl_2$ haarfeine ledergelbe Krystalle darstellt.

Salpetersaures *Diazobenzol-Naphthylamin*, $\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_{10}H_9N\end{matrix}\right\}NHO_3$, bildet einen violetten krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Alkohol in schönen Prismen anschiesst. Seine Bildung besteht einfach in einer Addition des Naphthylamins

zu dem salpetersauren Diazobenzol. Die in Wasser und Aether unlöslichen Prismen lassen Licht mit rother Farbe durch und reflectiren grünes. Zersetzt man die Krystalle durch Kali oder Ammoniak, so gewinnt man die Base $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_{10}H_9N\end{matrix}\right\}$ in rubinrothen Prismen, die in Alkohol und Aether leicht mit gelber Farbe sich lösen. Durch Säuren wird die Lösung prächtig violett, durch Platinchlorid entsteht ein purpurblauer und durch Silbernitrat ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Die Verbindungen des *Diazobenzols mit Amidsäuren* verhalten sich nicht wie die Salze einer organischen Base, sondern mehr wie einfache Verbindungen, die entweder mit Metalloxyden zu Salzen oder mit Salzsäure und Platinchlorid zusammentreten.

Diazobenzol-Benzamidsäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_7H_7NO_2\end{matrix}\right\}$, entsteht durch Vermischen von 1 Aeq. Diazobenzol mit 2 Aeq. Benzamidsäure, Trocknen des gelben Niederschlags und Umkrystallisiren desselben aus Aether. Kleine undeutliche gelbe Tafeln, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, eben so in den Alkalien mit gelber Farbe. Trocken erhitzt schmilzt die Substanz und zersetzt sich schnell. — Gegen Basen verhält sie sich wie eine zweibasige Säure und bildet ziemlich beständige Salze. — Mit Platinchlorid giebt sie gelblich weisse Tafeln, $C_{13}H_{11}N_3O_2 . 2HCl . 2PtCl_2$.

Aehnliche Verbindungen giebt das Diazobenzol mit Amidodracyl- und Amidoanissäure.

Imidverbindungen des Diazobenzols. Diese entstehen durch Einwirkung von Ammoniak, Aethylamin und analogen Basen auf das oben erwähnte Superbromid. Sie sind alle flüssig, destillirbar und besitzen einen narcotischen Geruch wie Coniin und Nicotin; überdiess sind sie indifferente Körper.

Diazobenzolimid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht bei Behandlung des Superbromids mit wässerigem Ammoniak in folgender Weise:

$$C_6H_4N_2 . HBr . Br_2 + 4NH_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\H\end{matrix}\right\}N + 3NH_4Br.$$

Mit Wasser lässt es sich destilliren, wasserfrei ebenfalls

unter geringem Druck (im Vacuo), unter atmosphärischem Druck zersetzt es sich explosionsartig. Es bleibt in Frostmischung von Salpeter und Salmiak flüssig, hat stark narcotischen Geruch und verbindet sich weder mit Salzsäure noch mit Kali, durch starke Salpeter- oder Schwefelsäure wird es zersetzt.

Aethyldiazobenzolimin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. Ein gelbliches Oel, dem vorigen ähnlich in Geruch und Darstellungsweise, indem man Aethylamin auf das Superbromid wirken lässt.

Zersetzungsproducte der Diazobenzol-Verbindungen.

Unter den überaus zahlreichen Umwandlungsproducten des Diazobenzols sind die meisten zur Benzol- oder Phenyl-Gruppe gehörig, manche indess besitzen neue und charakteristische Gestaltung.

Das Verhalten gegen siedendes Wasser ist schon oben erwähnt, dabei entstehen Phenylsäure, Stickstoff und die freie Säure, z. B. beim Sulfat $C_6H_4N_2.SH_2O_4 + H_2O = C_6H_6O + SH_2O_4 + N_2$, beim Hydrobromat $C_6H_4N_2.HBr + H_2O = C_6H_6O + N_2 + HBr$.

Alkohol wirkt bei 50° C. auf salpetersaures Diazobenzol so ein, dass bei der Destillation Benzol übergeht und Binitrophenylsäure zurückbleibt.

$$2(C_6H_4N_2.NHO_3) + C_2H_6O = \underbrace{C_6H_4(NO_2)_2O}_{\text{Binitrophenylsäure}} + \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd}} + N_4 + H_2O.$$

Kalte Salpetersäure jeder Concentration verändert das Nitrat des Diazobenzols nicht, kochende rauchende Säure wandelt es in Pikrinsäure um.

Erwärmt man die Lösung des Diazobenzolsulfats in concentrirter *Schwefelsäure* auf dem Wasserbad und verdünnt die nach reicher Stickstoffentwicklung braun gewordene Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man bei Absättigung mit Barytcarbonat ein Salz in Lösung, welches beim Verdampfen in schönen weissen langen Prismen sich aussondert. Diese be-

stehen bei 160° getrocknet aus $C_6H_6Ba_2S_2O_8$, lösen sich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Die darin enthaltene Säure $C_6H_8S_2O_8$ nennt der Vf. *Disulfophenylensäure*. Sie ist äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich, deliquescent, und schiesst im Exsiccator zu warzigen Krystallkrusten an. — In der Mutterlauge von dem obigen Barytsalz findet sich noch ein anderes vor $C_6H_4Ba_3S_2HO_8$, welches auch durch Digestion der Säure mit Barytwasser gewonnen werden kann und dünne weisse Platten darstellt, die bald matt werden und zu weissem Pulver zerfallen. Vielleicht existiren auch Salze mit 1 At. und 4 At. Baryt, wie es bei den Verbindungen mit Blei der Fall ist.

Das *disulfophenylensaure Silber* ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich und bildet warzige Massen oder kleine Tafeln. Es ist wasserfrei und spricht mehr für die Bibasicität der Säure $C_6H_4S_2H_2O_7$.

Schwefelwasserstoff zersetzt das trockne Diazobenzol-Goldchlorid unter Explosion, insofern Dreifach-Schwefelgold, Salzsäure und Diazobenzol entstehen, in wässeriger Lösung bildet sich ein öliger Körper, der mit Wasserdämpfen destillirt, ekelhaft riecht und nicht Phenylmercaptan ist. Dabei entsteht ausserdem etwas Anilin, welches an Salzsäure gebunden bleibt.

Wasserstoff in statu nascendi zersetzt alkoholische Diazobenzolimidlösung in Anilin und Ammoniak: $C_6H_5N_3 + 8H = C_6H_7N + 2NH_3$.

Phenoldiazobenzol und *Phenolbidiazobenzol*. Durch Behandlung kalter wässeriger Lösung des Diazobenzolnitrats mit kohlensaurem Baryt geht salpetersaurer Baryt in Lösung und eine braunrothe Masse bleibt beim Barytcarbonat. Aus dieser lässt sich mit kaltem Alkohol zuerst das Phenyldiazobenzol ausziehen und nachher mit kochendem das Phenolbidiazobenzol.

Das Phenoldiazobenzol, aus ammoniakalischer Lösung durch Salzsäure abgeschieden, fällt in Krystallen aus, die aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt in bräunlichgelben, brüchigen Warzen anschiessen. Es ist unlöslich in kaltem, ein wenig löslich in heissem Wasser, aus welchem es in

schöngelben rhombischen Prismen krystallisirt, sehr leicht löslich in Aether. Die Krystalle schmelzen bei 148—150° C. und zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Phenoldiazobenzol ist eine sehr schwache Säure und isomer mit dem Azoxybenzid; seine Entstehung erklärt sich aus der Gleichung:

$$2(C_6H_4N_2 . NH\Theta_3) + H_2\Theta = C_{12}H_{10}N_2\Theta + 2NH\Theta_3 + N_2,$$

und die Formel $C_{12}H_{10}N_2\Theta$ kann zerlegt werden in $C_6H_4N_2 + C_6H_6\Theta$, daher der Name.

Das Phenolbidiazobenzol erhält man aus Aether oder aus Kalilösung durch Salzsäure und nachher aus Aether in braunrothen Nadeln oder Tafeln, die sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol und nur ganz spärlich in heissem Wasser lösen. Schmelzpunkt 131° C. Löslich in Kalilauge mit rother Farbe, zeigt es die Eigenschaften einer schwachen Säure, in Ammoniak löst es sich schwer und in kohlensaurem Kali gar nicht. Verdünnte Säuren lösen es nicht, concentrirte mit blutrother Farbe. Seine Bildung veranschaulicht sich so:

$$3(C_6H_4N_2 . NH\Theta_3) + H_2\Theta = N_2 + 3NH\Theta_3 + C_{18}H_{14}N_4\Theta = \left.\begin{matrix}(C_6H_4N_2)_2\\ C_6H_6\Theta\end{matrix}\right\}.$$

Verdünnte Kalilösung zersetzt das Diazobenzolnitrat verschieden, je nachdem wässerige oder alkoholische Lösung angewendet wird. Die wässerige Lösung giebt Anlass zur Bildung eines braunen in Wasser und Alkohol ganz unlöslichen harzartigen Körpers, der aus Aether abgeschieden die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_2\Theta$ hat. Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn alkoholische Lösung von Kali das Nitrat zersetzt, aber ausserdem noch erhebliche Mengen von Benzol und Phenyl, dessen Identität mit Fittig's Kohlenwasserstoff festgestellt wurde. Es sind demnach für diese Zersetzungen drei Gleichungen erforderlich

$$4(C_6H_4N_2 . NH\Theta_3) + H_2\Theta = C_{24}H_{18}N_2\Theta + 4NH\Theta_3 + N_6;$$

$$C_6H_4N_2 + C_2H_6\Theta = C_6H_6 + C_2H_4\Theta + N_2;$$

$$2(C_6H_4N_2) + C_2H_6\Theta = \underbrace{C_{12}H_{10}}_{\text{Phenyl}} + C_2H_4\Theta + N_4.$$

Wässeriges verdünntes Ammoniak wirkt auf das Diazobenzolnitrat ähnlich wie Kali, aber neben der braunen Sub-

stanz C_{24} .... entsteht auch Diazoamidbenzol, dessen Bildung sich so veranschaulicht $2(C_6H_4N_2.NHO_3) + 3NH_3 = 2(NH_4NO_3) + N_2 + C_{12}H_{11}N_3$.

Das oben erwähnte Platinsalz, mit reichem Ueberschuss von kohlensaurem Kalk, Baryt oder Natron gemischt, giebt bei trockner Destillation *Chlorbenzol*, C_6H_5Cl, das Superbromid bei ähnlicher Behandlung aber auch beim blossen Kochen mit Alkohol *Brombenzol*, C_6H_5Br.

Ein äthylirtes Product aus Diazobenzol zu gewinnen, gelang nicht. Denn bei Behandlung des salpetersauren Aethylanilins mit salpetriger Säure bildete sich nur Diazobenzolnitrat, also muss die Reaction so verlaufen sein:

$$C_6H_6(C_2H_5)N.NHO_3 + NHO_2 = C_6H_4N_2.NHO_3 + C_2H_6O + H_2O.$$

Die substituirten Aniline, wie Nitranilin etc., verhalten sich gegen salpetrige Säure ebenso wie das Anilin für sich und liefern demnach substituirte Diazobenzole, welche sich sogar durch manche Eigenschaften, namentlich ihre grössere Beständigkeit vor dem reinen Diazobenzol auszeichnen. Ihre Darstellungsweise entspricht durchschnittlich derjenigen der entsprechenden Diazobenzolverbindung. Folgende beschreibt der Verf.

Diazobrombenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $C_6(H_3Br)N_2.NHO_3$, bildet weisse rhombische Tafeln, die sich äusserst leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösen. Erhitzt, gestossen oder gepresst explodiren sie, aber nicht so heftig wie das Nitrat des Diazobenzols. Man kann sie daher mit Kupferoxyd mengen und verbrennen.

Das *Sulfat*, $C_6(H_3Br)N_2.SH_2O_4$, krystallisirt in schönen farblosen Prismen, in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem vorigen Salz gleich, durch siedendes Wasser zersetzt, in der Hitze explodirend.

Das *Hydrobromat*, $C_6(H_3Br)N_2.HBr$, bildet perlglänzende, im trocknen Zustande sehr beständige Blätter, sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löslich. Er-

hitzt explodiren sie heftig. Man erhält sie entweder durch Zersetzung des Sulfats mit Brombaryum oder durch Vermischen ätherischer Lösungen von Brom und Diazoamidbrombenzol:

$$\underbrace{C_{12}H_9Br_2N_3}_{\text{Diazoamidbrombenzol}} + 4Br = C_6H_3BrN_2.HBr + \underbrace{C_6H_4Br_3N}_{\text{Tribromanilin}} + HBr.$$

Das *Superbromid*, $C_6(H_3Br)N_2.HBr.Br_2$, scheidet sich beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in gelben monoklinischen Prismen aus, unlöslich in Wasser, leicht in warmem, weniger in kaltem Alkohol und sehr schwer in Aether löslich. Kochende alkoholische Lösung zersetzt sich, trockne Krystalle explodiren schwach beim Erhitzen.

Das *Platinsalz*, $C_6(H_3Br)N_2.HCl.PtCl_2$, welches bei Zusatz von Platinchlorid zum Nitrat oder Sulfat in mikroskopischen Krystallen niederfällt, ist bei 100° C. beständig und in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich.

Das *Goldsalz*, $C_6(H_3Br)N_2.HCl.AuCl_3$, wie das vorige bereitet, fällt als gelbes Oel, welches bald erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, kann aber aus warmem Alkohol in goldgelben glänzenden Tafeln krystallisirt erhalten werden.

Die *Kaliverbindung*, $C_6(H_3Br)N_2.KHO$, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether als weisse gallertartige Masse gefällt, aus wässeriger Lösung krystallisirt sie in Tafeln, die bald roth werden.

Die *Silberverbindung*, $C_6(H_3Br)N_2.AgHO$, ist ein weisser unlöslicher Niederschlag.

Diazobrombenzol, $C_6(H_3Br)N_2$, erhält man bei Behandlung der Kaliverbindung mit Essigsäure in gelben schlankeu Nadeln, die zwar etwas beständiger als das Diazobenzol sind, aber doch beim geringsten Druck oder Reiben aufs gefährliehste explodiren. Nach einiger Zeit zersetzt es sich in eine rothbraune Masse, die selbst erhitzt nicht mehr explodirt. Aether löst es unter heftiger Gasentwicklung, die bis zur Explosion sich steigern kann. Frisch bereitet löst es sich in Kalilauge und Mineralsäuren.

Die Verbindungen mit Amidsäuren gleicheu in alleu Stücken denen des Diazobenzols und bieten demnach kein neues Interesse dar.

Diazoamidbrombenzol, $\left.\begin{matrix}C_6(H_3Br)N_2\\C_6(H_6Br)N\end{matrix}\right\}$, scheidet sich aus wässeriger Lösung von Diazobrombenzolnitrat bei Zusatz weingeistiger Bromanilinlösung in gelben Nadeln oder Tafeln aus. Auch erhielt es der Vf. auf andere Art (dies. Journ. 98, 311).

Diazobrombenzolimid, $\left.\begin{matrix}C_6(H_3Br)N_2\\H\end{matrix}\right\}N$, aus dem Superbromid mit Ammoniak dargestellt, destillirt mit Wasser als Oel über, welches in niedriger Temperatur erstarrt. Die weissen oder schwach gelblichen Krystallblätter schmelzen bei 20° C., lösen sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Für sich erhitzt explodiren sie schwach, an der Luft scheinen sie sich zu verflüchtigen mit dem aromatischen Geruch des Diazobenzolimids, dem sie auch in sonstigem Verhalten gleichen.

Aethyldiazobrombenzolimid, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrN_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, ist ein gelbliches Oel.

Phenyldiazobrombenzolimid, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrN_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, bildet orangefarbige Krystalle.

Die Zersetzungsproducte aller dieser Verbindungen sind denen des Diazobenzols ganz analog. Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Nitrats oder Hydrobromats entweicht Stickstoff und es scheidet sich ölige Bromphenylsäure aus.

Alkoholische Lösung des Nitrats giebt beim Kochen Brombenzol im Destillat und eine gelbe Säure (wahrscheinlich Brombinitrophenylsäure) im Rückstand.

Ammoniak veranlasst die Bildung eines gelben Körpers und von Diazoamidbrombenzol.

Das Sulfat wird durch erhitzte Schwefelsäure in eine schwefelhaltige Säure (wahrscheinlich Disulfobromphenylensäure) verwandelt.

Diazobrombenzolimid geht durch Wasserstoff in statu nascendi in Ammoniak und Bromanilin über: $C_6H_4BrN_3 + 8H = C_6H_6BrN + 2NH_3$.

Das Platinsalz liefert beim Erhitzen mit kohlensaurem

Natron im Destillat Chlorobrombenzol, das schon im Retortenhals krystallisirt. Aus heisser weingeistiger Lösung scheidet es sich in weissen Nadeln oder Platten aus. Die Zersetzung geht so vor sich $C_6H_3BrN_2.HCl.PtCl_2 = C_6H_4BrCl + Pt + Cl_2 + N_2$.

Erhitzt man die rubinrothen Krystalle des Platinbromiddoppelsalzes auf gleiche Art, so liefert es Bibrombenzol, $C_6H_3BrN_2.HBr.PtBr_2 = C_6H_4Br_2 + N_2 + Br_2 + Pt$. Auch beim Erhitzen des Superbromids für sich oder mit Alkohol entsteht Bibrombenzol. Dasselbe krystallisirt aus Aether in rectangulären Prismen, schmilzt bei 89° C. und gleicht in Allem Couper's Präparat aus Benzol.

Diazobibrombenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $C_6(H_2Br_2)N_2.NHO_3$, bereitet man durch Einleiten eines raschen Stroms salpetriger Säure in wässerige salpetersaure Bromanilinlösung, die freie Salpetersäure enthält. Den Rückstand von der freiwilligen Verdunstung löst man in schwachem Weingeist und fällt mit Aether. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt bildet es weisse Prismen oder hexagonale Tafeln, die nicht so heftig explodiren wie die entsprechend früher erwähnten Verbindungen.

Das *Superbromid*, $C_6(H_2Br_2)N_2.HBr_3$, fällt in langen Nadeln, die in kochendem Alkohol sich zersetzen und dabei eine durch Wasser fällbare Substanz mit allen Eigenschaften des Tribrombenzols geben.

Das *Platinsalz*, $C_6H_2Br_2N_2.HCl.PtCl_2$, bildet kleine orangefarbige Tafeln, die schwer in Wasser sich lösen.

Diazobibrombenzolimid, $\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2N_2 \\ H \end{matrix}\right\}N$, scheidet sich aus heissem Alkohol in weissen, bei 62° schmelzenden und in höherer Temperatur detonirenden Nadeln aus. Sie lösen sich sehr wenig in Wasser, besser in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Diazochlorbenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $C_6(H_3Cl)N_2.NHO_3$, krystallisirt in weissen Tafeln, die mit kochendem Wasser ölige Chlorphenylsäure geben.

Das *Superbromid*, $C_6(H_3Cl)N_2 . HBr_3$, bildet gelbe Prismen, die sich mit siedendem Alkohol in Bromochlorbenzol, C_6H_4ClBr, zersetzen.

Das *Platinsalz*, $C_6(H_3Cl)N_2 . HCl . PtCl_2$, bildet gelbe Naden, die mit Soda geglüht, Bichlorbenzol abgeben.

Das *Imid*, $\left.\begin{matrix} C_6(H_3Cl)N_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, bildet leicht schmelzbare Krystalle.

Das *Diazochlorbenzol*, $C_6(H_3Cl)N_2$, erhält man als höchst explosives citronengelbes Präcipitat.

Diazobichlorbenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat* stellt weisse Tafeln dar, das *Superbromid*, $C_6(H_2Cl_2)N_2 . HBr_3$, gelbe Prismen, das *Platinsalz* schöne gelbe glänzende Tafeln.

Diazojodbenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $C_6(H_3J)N_2 . NHO_3$, krystallisirt in weissen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen, das *Sulfat*, $C_6(H_3J)N_2 . SH_2O_4$, in kleinen Tafeln, ebenfalls leicht löslich, das *Superbromid*, $C_6(H_3J)N_2 . HBr_3$, in citronengelben dünnen Tafeln, die in Alkohol gekocht, Bromjodbenzol, C_6H_4BrJ, in grossen weissen Platten liefern.

Das *Platinchloridsalz* bildet hellgelbe Büschel von Nadeln, das *Jmid*, gelblichweisse, leicht schmelzbare Krystalle, die mit Wasser als Oel destilliren.

Das *Diazojodbenzol*, $C_6H_3JN_2$, ist ein gelbes explosives Pulver.

Diazonitrobenzol-Verbindungen.

Auch hier zeigen sich die Verschiedenheiten der beiden isomeren Nitraniline. Zu den Verbindungen des αNitranilins diente das nach Arppe's Verfahren bereitete, zu denen das βNitranilins das nach Hofmann und Muspratt bereitete.

α Diazonitrobenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $C_6H_3(NO_2)N_2 . NHO_3$, scheidet sich in langen Nadeln aus, ist sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, nicht in Aether löslich und explodirt erhitzt sehr heftig.

Das *Superbromid*, $C_6H_3(NO_2)N_2.HBr_3$, bildet schlanke orangefarbige Prismen, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol.

Das *Platinchloridsalz* $C_6H_3(NO_2)N_2.HCl.PtCl_2$, krystallisirt in langen gelben Nadeln, die sich in heissem Wasser schwer lösen.

Das *Imid*, $C_6H_3(NO_2)\left.\begin{matrix}N_2\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet glänzende gelbe abgerundete Platten, die sich leicht in heissem Alkohol und in Aether lösen, in kochendem Wasser zu Oel schmelzen und bei 71° schmelzen. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt explodiren sie.

β Diazonitrobenzol-Verbindungen.

Das *Nitrat* unterscheidet sich vom α Nitrat durch die Form seiner kurzen, fast cubischen Krystalle, weniger durch verschiedene Löslichkeit.

Das *Superbromid* bildet kleine orangefarbige Tafeln oder Prismen, die in warmem Alkohol weniger beständig sind als die α Verbindung. Sie lösen sich nicht in Aether und können daher durch diesen von Tribromnitranilin befreit werden, wenn man sie durch Einwirkung von Brom auf β Diazoamidotrinitrobenzol bereitet hat.

Das Platinchloridsalz gleicht der α Verbindung in der Form.

Das *Imid* krystallisirt in orangefarbigen Nadeln von 52° Schmelzpunkt, die sich ebenfalls wie die α Verbindung etwas in heissem Wasser lösen und gleichfalls in weisslichen Nadeln daraus anschiessen. Aber der Schmelzpunkt ist niedriger wie der der α Verbindung.

Die grösste Abweichung in ihren Eigenschaften bieten die Zersetzungsproducte des α und β Superbromids in Alkohol dar. In beiden Fällen erhält man beim Kochen ein Bromnitrobenzol $C_6H_4(NO_2)Br$. Das aus dem α Superbromid ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in langen weissen Nadeln und schmilzt bei 126° C. Das aus dem β Superbromid krystallisirt aus Alkohol und Aether in gut ausgebildeten schwach gelben rhombischen Prismen, auch in Tafeln von 56° Schmelzpunkt. Mit dem

ersten, α Bromnitrobenzol stimmt das aus Benzol bereitete völlig überein, nur hat Couper irriger Weise den Schmelzpunkt zu niedrig angegeben. Eben so gross ist die Verschiedenheit der beiden Bromaniline, welche man aus diesen α und β Bromnitrobenzolen durch Schwefelammonium darstellt. Das aus α Bromnitrobenzol bereitete α Bromanilin ist das gewöhnliche in Octaëder krystallisirende von 57° Schmelzpunkt. Das aus β Bromnitrobenzol bereitete β Bromanilin bildet ein auch im Winter nicht erstarrendes Oel. Weitere Differenzen zeigen auch die Verbindungen dieser Bromaniline, unter andern das Platinsalz des β Bromnitrobenzols, $C_6H_6BrN.HCl.PtCl_2$, welches in gelben Prismen anschiesst, die weit leichter in Wasser sich lösen als die glänzenden Tafeln des α Platinsalzes.

Wird das α Platinsalz mit trockner Soda erhitzt, so destillirt α *Nitrochlorbenzol* in langen weissen Nadeln von 83° Schmelzpunkt. Geschieht dasselbe mit dem β Platinsalz, so erhält man β Nitrochlorbenzol in dicken Säulen von 46° Schmelzpunkt. Ersteres geht durch Schwefelammon in α Chloranilin über, letzteres in β Chloranilin, eine neue Base, die bei gewöhnlicher Temperatur ölförmig ist, und ein Platinsalz liefert, dessen gelbe Krystalle sich merklich von den dünnen Tafeln des α Bromanilin-Platinchlorids unterscheiden.

Den bisher abgehandelten Verbindungen entsprechende hat der Vf. auch aus Homologen des Anilins und ähnlich constituirten Basen dargestellt.

Diazotoluol-Verbindungen.

Diese sind etwas beständiger und leichter krystallisirbar als die Anilinverbindungen.

Das *Nitrat*, $C_7H_6N_2.NHO_3$. Lange weisse Nadeln, die sich mit kochendem Wasser so zersetzen:

$$C_7H_6N_2.NHO_3 + H_2O = \underbrace{C_7H_8O}_{\text{Kressylalkohol}} + NHO_3 + N_2.$$

Das *Sulfat*, $C_7H_6N_2.SH_2O_4$. Glänzende Tafeln oder Nadeln, die mit concentrirter Schwefelsäure in *Bisulfotoluylensäure* übergehen, deren Barytsalz, $C_7H_6S_2Ba_2O_7$, lange weisse Nadeln bildet.

Das *Superbromid*, $C_7H_6N_2.HBr_3$. Gelbes Oel, welches krystallinisch erstarrt.

Das *Platinchloridsalz*, $C_7H_6N_2.HCl.PtCl_2$, schöne gelbe Prismen, die mit Soda geglüht *Chlortoluol*, C_7H_7Cl, liefern. Ob dieses Oel mit Canizzaro's Chlorbenzyl identisch sei, ist erst festzustellen.

Diazotoluolamidbenzol, $\left.\begin{matrix}C_7H_6N_2\\C_6H_7N\end{matrix}\right\}$ erhalten durch Zusatz von Anilin zu dem Nitrat, krystallisirt in schönen langen gelben Nadeln.

Diazonitranisol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $C_7H_5(NO_2)N_2O.NHO_3$, mittelst Aether aus alkoholischer Lösung abgeschieden, bildet weisse Tafeln, die sich mit heissem Wasser allmählich zersetzen.

Das *Superbromid*, $C_7H_5(NO_2)N_2O.HBr_3$. Kleine gelbe Tafeln, die mit Alkohol gekocht zerfallen, indem hellgelbe, sublimirbare Nadeln von *Bromnitroanisol*, $C_7H_6(NO_2)Br$ entstehen.

Das *Imid*, $\left.\begin{matrix}C_7H_5(NO_2)N_2O\\H\end{matrix}\right\}N$ hellgelbe Nadeln vom Geruch nach Bittermandelöl.

Das *Platinchloridsalz*, $C_7H_5(NO_2)N_2O.HCl.PtCl_2$, orangerothe, gut ausgebildete Prismen, die mit Soda geglüht *Chlornitranisol*, $C_7H_6(NO_2)ClO$ liefern.

Diazonaphtol-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $C_{10}H_6N_2.NHO_3$, ist schwer zu erhalten. Aus freiwillig verdunstenden wässerigen Lösungen scheidet es sich in langen weissen Nadeln ab, die äusserst löslich in Wasser und Alkohol und höchst explosiv sind.

Das *Superbromid*, $C_{10}H_6N_2.HBr_3$, orangefarbige Krystalle.

Das *Platinchloridsalz*, $C_{10}H_6N_2.HCl.PtCl$, abgestumpfte gelbe Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether nahezu unlöslich sind.

Das *Imid*, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6N_2\\H\end{matrix}\right\}N$, destillirt als gelbliches Oel vom Geruch des Naphtalins.

Die Zersetzungen der Diazonaphtol-Verbindungen sind denen der bisher erwähnten Diazokörper ganz analog. So erhält man aus dem Superbromid mittelst Alkohol das Bromnaphtalin, aus dem Platinsalz das Chlornaphtalin. Am interessantesten ist die Zerlegung des Nitrats durch Wasser, denn sie giebt den lange gesuchten *Naphtylalkohol,*

$$C_{10}H_6N_2 . NHO_3 + H_2O = C_{10}H_8O + N_2 + NHO_3.$$

Beim Kochen mit Wasser scheidet sich eine klebrige violette braune Masse aus und im Filtrat davon kleine weisse Tafeln, welche der gesuchte Alkohol sind. Aber auch die braune Masse enthält noch viel davon. Nach Auflösen in kalter Kalilauge, wobei die braune Masse zurückbleibt, Ausfällen durch Essigsäure und Destillation erhält man den Naphtylalkohol schliesslich rein; er verdichtet sich im Retortenhals in ganz weissen Tafeln, die bei 91° C. schmelzen, nur sehr spärlich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol sich lösen, und entzündet, mit russiger Flamme verbrennen. Sein Geschmack ist brennend, sein Geruch dem Kreosot und Naphtalin ähnlich. In chemischer Beziehung gleicht er dem Phenylalkohol, sofern er als schwache Säure auftritt. Seine Verbindungen mit starken Basen sind sehr unbeständig. Mit Bleiessig giebt er einen weissen, mit ammoniakalischer Silberlösung einen metallischen Niederschlag. Durch Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wird er in eine gelbe krystallisirte Säure, durch Brom in Bromnaphtylsäure verwandelt.

Schliesslich hat der Vf. die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diamid-Verbindungen untersucht. Wenn man die Entstehung der Diazokörper aus den Monamid-Verbindungen sich so veranschaulicht:

$$C_xH_{(y-2)}(NH_3)O_z + NHO_2 = C_xH_{(y-2)}N_2O_z + 2H_2O,$$

so darf man aus den Diamid-Körpern je nach der Ersetzung von 3 oder 6 At. Wasserstoff durch 1 oder 2 At. Stickstoff zweierlei Zersetzungsproducte erwarten

I. $C_xH_{(y-4)}(NH_3)_2O_z + NHO_2 = C_xH_{(y-4)}(NH_3)N_2O_z + 2H_2O$

oder

II. $C_xH_{(y-4)}(NH_3)_2O_z + 2NHO_2 = C_xH_{(y-4)}N_4O_z + 4H_2O.$

Die Erfahrung hat bis jetzt gelehrt, dass die nach I zu bildende Triazoverbindung nicht entsteht, sondern nur die Tetrazoverbindung nach II.

Als Gegenstand für die Untersuchung in dieser Richtung wählte der Vf. das Benzidin, welches nach Fittig als das Diamid des Phenyls $C_{12}H_8(NH_2)_2$ oder als $C_{12}H_6(NH_3)_2$ anzusehen ist. Der Vf. nennt, um Missverständnisse zu verhüten, Fittig's Phenyl C_6H_5, da ihm das doppelte Aequivalent $C_{12}H_{10}$ zukommt, *Diphenyl* und das Benzidin demnach *Diamiddiphenyl*.

Tetrazodiphenyl-Verbindungen.

Das *Nitrat*, $C_{12}H_6N_4 2(NHO_3)$, gewinnt man reichlich, wenn concentrirte wässerige Lösung von Diamidbenzidolnitrat mit salpetriger Säure behandelt wird. Die von etwas brauner Materie abfiltrirte Lösung giebt nach Zusatz von starkem Alkohol und Aether weisse Krystalle, welche man durch Wiederlösen in wenig Wasser, Zusatz von Alkohol und Aether reinigt. Weisse oder schwach gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen heftig explodiren und leicht in Wasser, schwerer in Alkohol sich lösen.

Das *Sulfat*, $C_{12}H_6N_4 2(SH_2O_4)$. Weisse Nadeln, die aus dem vorigen Salz bei Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol sich ausscheiden. Sie explodiren erhitzt und lösen sich sehr leicht in Wasser.

Platinchloridsalz, $C_{12}H_6N_4.(HCl)_2 2PtCl_2$. Kleine hellgelbe sechsseitige Tafeln, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, an dem Licht sich bräunend.

Das *Superbromid*, $C_{12}H_6N_4 2HBr.Br_4$. Runde röthliche Krystalle, die sich leicht zersetzen.

Tetrazodiphenylamidbenzol, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_6N_4 \\ C_6\ H_7N \\ C_6\ H_7N \end{matrix}\right\}$. Gelbe krystallinische Masse, die sich bei Zusatz von Anilin zu dem Nitrat des Tetrazodiphenyls ausscheidet. Unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether. Erhitzt explodiren sie.

Das *Amid*, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_6N_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, aus starkem kochenden Alkohol umkrystallisirt, bildet sehr glänzende kleine weisse oder gelbe

Tafeln, nicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist und mässig in Aether löslich. Schmelzpunkt 127° C., in höherer Temperatur schwach explodirend. Beständig gegen Kalilauge und Salzsäure werden sie durch Salpetersäure und starke Schwefelsäure zersetzt.

Mit Metalloxyden konnte der Vf. das Tetrazodiphenyl nicht verbinden.

Die Zersetzungsproducte der oben genannten Verbindungen waren ganz analog denen der Diazoverbindungen.

Das *Nitrat* lieferte mit *Wasser* einen braunen amorphen Körper und eine weisse krystallinische Verbindung, welche der Vf. *Diphenylalkohol* nennt, entsprechend der Gleichung

$$\mathrm{C_{12}H_6N_4 2(NHO_3) + 2H_2O = C_{12}H_{10}O_2 + 2.NHO_3 + 4N.}$$

Der Diphenylalkohol bildet weisse Tafeln oder Nadeln, die kaum in Wasser, besser in Alkohol und Aether sich lösen, schmelzbar sind und bei einiger Vorsicht auch sublimirbar. Chemisch verhält er sich wie Phenylalkohol: löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar, durch Bleiessig weiss niedergeschlagen, mit starker Salpetersäure eine gelbe Nitrosäure gebend, deren Ammoniaksalz in schönen langen Nadeln krystallisirt.

Das *Sulfat* liefert beim Erhitzen mit *Alkohol* das in Aether und heissem Weingeist leicht lösliche, bei 70° schmelzende Diphenyl, welches destillirbar ist und wie Benzol und Cumamol riecht, identisch mit Fittig's Kohlenwasserstoff.

$$\mathrm{2C_{12}H_6N_4 3(SH_2O_4) + 4C_2H_6O = 2C_{12}H_{10} + C_2H_4O + N_8 + 6(SH_2O_4).}$$

Aehnlich wird das Nitrat durch Alkohol zersetzt, nur entsteht dabei gleichzeitig eine gelbe Nitrosäure, die wahrscheinlich in derselben Beziehung zum Diphenylenalkohol steht, wie das Nitrophenyl zum Phenylalkohol.

Schwefelsäure verwandelt das *Sulfat* in eine braune Masse, zwei neue Sulfosäuren, welche man durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Barytsalze von einander trennt. Der Vf. nennt die eine Tri-, die andere Tetrasulfodiphenylensäure.

Das *Barytsalz der Tetrasulfodiphenylensäure,*

$$\mathrm{C_{12}H_6S_4Ba_4H_2O_{15},}$$

ist schwer löslich in kochendem Wasser und scheidet sich bei

Wechselzersetzung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum in weissen Nadeln ab. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthalten diese $4H_2O$.

Das *Ammoniumsalz* ist leicht löslich in Wasser und kann am besten durch Umkrystallisiren aus Alkohol in ganz weissen Prismen gewonnen werden.

Wird es durch Barytwasser zersetzt, so schlägt sich ein weisses amorphes Pulver nieder, $C_{12}H_6S_4Ba_6O_{15}$, welches später krystallinisch wird.

Das *Silbersalz*, $C_{12}H_6S_4H_3Ag_3O_{15}$, ist leicht löslich in Wasser und giebt im Vacuo warzige Krystalle, die bei 100° C. $3H_2O$ verlieren.

Das *Bleisalz*, $C_{12}H_6S_4Pb_8O_{16}$, fällt in weissen Nadeln zu Boden, wenn kochende Lösung von dem Ammoniaksalz mit Bleizucker vermischt wird. Wendet man statt des neutralen basisch essigsaures Blei an, so besteht der weisse amorphe Niederschlag aus $C_{12}H_6S_4Pb_8O_{16} + Pb_4O_2$.

Die freie Säure kann leicht aus dem Baryt-, Blei- oder Silbersalz isolirt werden. Der im Wasserbad erhaltene Syrup giebt im Exsiccator weisse Nadeln oder Platten, die sehr leicht in Alkohol und Wasser löslich sind. Der Vf. hat sie nicht analysirt, erwartet aber, dass sie in zwei Modificationen als 6- und 8basische, entsprechend den obigen Salzen, existiren werde.

Das *Barytsalz* der *Trisulfodiphenylensäure* ist sehr leicht löslich in Wasser und erstarrt gewöhnlich zu einer Gallert. Man kann es aber krystallinisch erhalten, wenn man aus ihm zuerst das Ammoniaksalz bereitet und dessen concentrirte Lösung mit Chlorbaryum vermischt. Beim Erkalten scheidet es sich in warzigen Krystallen aus, die man umkrystallisirt.

Das *Bleisalz*, $C_{12}H_6S_3Pb_6O_{12}$, fällt als amorpher weisser Niederschlag zu Boden, wenn das Barytsalz und Bleizucker mit einander gemischt werden. Fällt man aber das Barytsalz mit Bleiessig, so hat das niedergefallene Salz die Zusammensetzung, $C_{12}H_6S_3Pb_6O_{12} . Pb_4O_2$.

Die *Trisulfodiphenylensäure* gleicht der Tetrasulfodiphenylensäure in allen Beziehungen und mag ebenfalls in zwei Arten existiren $C_{12}H_6S_3H_4O_{11}$ und $C_{12}H_6S_3H_6O_{12}$. Die Ent-

stehung beider Sulfosäuren veranschaulichen folgende Gleichungen

$$\underbrace{C_{12}H_6N_4}_{\text{Tetrazodiphenyl}} + S_4H_8O_{16} = \underbrace{C_{12}H_6S_4H_8O_{16}}_{\text{Tetrasulfodiphenylensäure}} + N_4,$$

$$C_{12}H_6N_4 + S_3H_6O_{12} = \underbrace{C_{12}H_6S_3H_6O_{12}}_{\text{Trisulfodiphenylensäure}} + N_4.$$

Beim Glühen des Platinchloridsalzes mit Soda entweicht ein Oel, welches im Hals der Retorte erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt hat dieser neue Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_8Cl_2$. Der Vf. nennt ihn *Dichlordiphenyl* und veranschaulicht seine Entstehung so: $C_{12}H_6N_4 2HCl 2PtCl_2 = Cl_4 + Pt_2 + N_4 + C_{12}H_8Cl_2$. Diese Substanz löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aether, gar nicht in Wasser und schmilzt bei 148°, ist unzersetzt flüchtig und krystallisirt in gut ausgebildeten weissen Prismen.

Durch Erhitzen des Superbromids mit Soda erhält man das *Dibromphenyl*, $C_{12}H_8Br_2$, welches ebenfalls gut krystallisirt, noch schwieriger in Alkohol und Aether sich löst und bei 164° C. schmilzt.

XII.

Beziehungen zwischen den stufenweisen Oxydationsproducten und der Constitution der oxydirten Körper.

Behufs des Einblicks in die Molekularconstitution isomerer Verbindungen haben Chapmann und Thorp (Journ. Chem. Soc. [2] **4**, 377; **5**, 30) eine Untersuchungsmethode gewählt, welche in der stufenweisen Oxydation besteht, wie sie sich ausdrücken. Das soll heissen, die auf gewisse Weise innerhalb gewisser Grenzen ausgeführte Oxydation führt zur Zerspaltung des Körpers in einfachere Gruppen, welche die in der Muttersubstanz enthaltenen Radicale aufgenommen haben und nur mit grosser Schwierigkeit weiter oxydirbar sind. Aus diesen Oxydationsproducten, welche sie die nähern nennen, ergiebt sich alsdann der Schluss auf die Molekularzusammensetzung des ursprünglichen Körpers.

Um den Werth dieser Methode zu prüfen, haben die Vff. zuerst Verbindungen von wohlbekannter Constitution zur Untersuchung gewählt und zwar aus der Vinyl-Reihe, und wandten als Oxydationsmittel Lösungen von Schwefelsäure und Kalibichromat an, die 3, 5 oder 8 p.C. $\dot{K}\ddot{C}r_2$ und so viel Schwefelsäure enthielten, als zur Bildung von $\dot{K}\dot{H}\dot{S}_2O_6$ und $\dot{C}r\ddot{S}_3$ erforderlich war. Die Behandlung geschah in zugeschmolzenen Röhren bei 100° und nach vollendeter Einwirkung wurde bisweilen die etwa entstandene Kohlensäure aufgefangen, in der Regel nur der Röhreninhalt abdestillirt, das Destillat, mit titrirter Kalilösung neutralisirt und zu $^1/_3$ successiv mit Schwefelsäure destillirt. Die einzelnen Fractionen wurden in Barytsalze verwandelt und der erste und dritte Antheil des Salzes analysirt, wenn nöthig auch der zweite.

Die Vorprüfung lehrte, dass Essigsäure durch jene drei Oxydationsmischungen bei 130° nicht verändert wurde, Propionsäure vertrug die 5procentige Mischung bei 100°, aber nicht die 8procentige bei 130°, ähnlich verhielt sich die Valeriansäure, die aber auch schon bei 100° durch die 8procentige Mischung zerstört wurde. Die Capronsäure, sowohl aus Cyanamyl wie aus ricinolsaurem Kali dargestellt, war gegen die 5procentige Mischung bei 100° beständig.

Verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali wirkt selbst kochend nicht auf Essig- und Propionsäure ein, concentrirte dagegen zersetzt beide rasch. Die Vff. haben nicht näher sich damit befasst, weil sie nur die Mischung mit Kalibichromat anzuwenden beabsichtigten.

Der Aethylalkohol und seine Aetherarten mit salpetriger Säure, Essigsäure und Salpetersäure, ebenso das Jodäthyl und das Aethylamin lieferten als Oxydationsproduct Essigsäure, das essigsaure Methyloxyd gab Essigsäure und ein wenig Ameisensäure, sonst Kohlensäure, das salpetrigsaure Methyloxyd Kohlensäure, der Amylalkohol, salpetrigsaurer, valeriansaurer und jodwasserstoffsaurer Amyläther und Amylamin lieferten Valeriansäure, der essigsaure Amyläther und das Aethylamylamin Essig- und Valeriansäure, Propylamin gab Propionsäure, Isopropyljodür Essigsäure.

Das Aethylen bedurfte zur Oxydation concentrirter und heisser Lösung und zerfiel dabei in Kohlensäure und Wasser.

Das Amylen gab viel Kohlensäure und Essigsäure, seine Zersetzung verläuft etwa so:

$$C_{10}H_{10} + 14O = C_2O_4 + 2C_4H_4O_4 + 2\dot{H}.$$

β Hexylen, auf verschiedene Weise oxydirt, liefert immer Propion- und Essigsäure. Da der daraus bereitete Hexylenalkohol andere Producte liefert, so muss man bei Zersetzung des Jodhexylens mit Silberoxyd einen verschiedenen Alkohol erhalten.

Die Resultate, welche Truchot bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ durch übermangansaures Kali erzielte, weichen von den obigen der Vff. sehr ab, insofern er mehre aus der Reihe der fetten Säuren erhielt, beim Amylen z. B. Butter-, Propion-, Essig- und Ameisensäure. Aber die Vff. haben ausgemittelt, dass dieses nur dann statt findet, wenn die Oxydation in alkalischer Lösung und daher unvollständig bewerkstelligt wird.

Bei der gelegentlichen Fractionirung eines käuflichen Fuselöls, zu dessen Bereitung ein aus Reis nebst anderen Körnern erzeugter Alkohol gedient hatte, stiessen die Vff. auf einen Amylalkohol oder vielmehr auf ein Gemisch aus wirklichem Amylalkohol und einem demselben isomeren, von 128° Siedepunkt, welches bei der Oxydation Buttersäure und Valeriansäure gab, daneben eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Aber sie waren nicht im Stande eine Trennung beider Alkohole zu bewirken.

Glycerin und Mannit, die sich in so manchen Beziehungen ähneln, liefern bekanntlich durch Jodwasserstoffsäure Jodide, die durch Kalihydrat in Kohlenwasserstoffe zerfallen und diese geben bei der Oxydation Propionsäure und Essigsäure (β Hexylen s. oben) oder Essigsäure und Ameisensäure (Truchot's Kohlenwasserstoff aus Glycerin). Bei dem Schmelzen mit Kalihydrat gab Mannit Propion-, Essig- und Kohlensäure, als er aber mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung oxydirt wurde, lieferte er nur Ameisensäure und zwar der Menge nach so viel, als die Gleichung $C_{12}H_{14}O_{12} + 14O = 6C_2H_2O_4 + 2\dot{H}$ erfordert. Aehnliches geschah, nur unter

heftiger Kohlensäureentwicklung mit dem Glycerin in chromsaurer Mischung. Es scheint demnach, als ob Mannit und Glycerin jede C_2 ihrer Formel in directer Verbindung mit Hydroxyl und Wasserstoff enthalten.

XIII.

Ueber einige Gerbsäuren.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1867).

Die Pflanzenphysiologen haben wiederholt die Ansicht ausgesprochen, dass die Harze in den Pflanzen aus einer Umsetzung der Cellulose hervorgehen. Das Zwischenglied dieser Umsetzung soll Gerbstoff, das Endglied derselben das Harz sein, welches dann als ein Auswurfstoff zu betrachten ist, dem im Leben des Organismus keine weitere Rolle mehr zukommt.

Karsten, Wigand und Hartig haben durch ihre mikroskopischen Beobachtungen diese Umwandlung zu verfolgen gesucht. Wiesner besonders, der sie in der letzten Zeit wieder aufgenommen, weiter ausgedehnt und bestätigt hat *), ist sogar geneigt, diese Art der Harzbildung als die bei weitem häufigste anzusprechen, so lange diejenige durch Oxydation sogenannter „ätherischer Oele" nicht experimentell bewiesen ist.

In einer früheren Untersuchung über die Harze **) ist nun durch eine Synthese gezeigt, dass die Entstehung von Harzen aus „ätherischen Oelen" — vorausgesetzt, dass man unter diesem vagen Ausdruck nicht blos Kohlenwasserstoffe oder sogenannte Terpene begreift — allerdings möglich ist, und wahrscheinlich viele Harze aus diesen entstehen; allein die Ansicht der Botaniker bleibt darum doch aller Beachtung

*) Sitzungsber. der Wien. Akad. 51, 16.

**) Dies. Journ. 99, 211.

werth, und fordert nur um so mehr auf, chemischerseits auch dafür Beweise beizubringen.

Bevor man sich aber darauf einlässt, eine Bildung der Harze aus Gerbstoffen zu versuchen, wird es nöthig sein, sich über die Natur dieser Gerbstoffe selbst näher zu unterrichten, denn bekanntlich ist vorläufig ein „Gerbstoff" chemisch genommen etwas eben so Unbestimmtes wie ein Harz oder ein ätherisches Oel; von den meisten derselben kennt man wenig mehr als ihre empirischen Formeln und einige Zersetzungsproducte, deren Charakter noch zu ermitteln ist.

In diesem Sinne habe ich auch eine Untersuchung der Gerbsäuren begonnen, und aus mehreren Gründen zuerst die

Kaffeegerbsäure

gewählt. Ich versuchte zunächst, ob durch das Verfahren, welches mich bei den Harzen zu einigen Aufschlüssen über ihre näheren Bestandtheile geführt hat — durch die Behandlung mit ätzenden Alkalien — nicht auch hier zu charakteristischen Zersetzungsproducten zu gelangen wäre.

Man erinnert sich, dass es besonders die Protocatechusäure ist, der man unter diesen Umständen so häufig begegnet. Ein Grund, bei der Kaffeegerbsäure ihre Entstehung zu vermuthen, lag schon in der empirischen Formel derselben ($C_{14}H_8O_7$), in ihrer grünen Eisenreaction, in der Beobachtung endlich, dass sie bei der trockenen Destillation Oxyphensäure und Carbolsäure liefert (Rochleder).

Es ist nun in der That nichts leichter, als aus Kaffeegerbsäure *Protocatechusäure* in grösster Menge zu gewinnen. Man braucht sie mit Kalihydrat (1 : 3) blos bis zur Wasserstoffentwicklung zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, mit Schwefelsäure abzusättigen, und mit Aether auszuschütteln.

Das Rohproduct in der, früher oft beschriebenen Weise gereinigt, lieferte fast farblose Krystalle von allen dieser Säure zukommenden Eigenschaften.

Ihre Zusammensetzung war;

	$C_7H_6O_4$	Gef.
C	= 54,5	54,3
H	= 3,9	4,0

	Ber.	Gef.
$C_7H_6O_4$ =	—	—
H_2O =	10,5	10,5

Die Kaffeegerbsäure war so dargestellt, dass der erste, in einem Kaffeedecoct durch Bleizucker entstehende, etwas missfarbige Niederschlag abfiltrirt und entfernt, das Filtrat dann völlig mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag lange mit Wasser ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit in gelinder Wärme bis zur Extractconsistenz eingedampft wurde.

Die, durch Behandlung der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhaltene Protocatechusäure ist übrigens das Endproduct einer Zersetzung, welche, angemessen geleitet, zu zwei Zwischengliedern führt, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen.

Kaffeesäure. Erhält man eine Lösung von einem Theil Kaffeegerbsäure in etwa fünf Theilen Kalilauge von 1,25 spec. Gew. $^3/_4$ Stunden lang in einem Kolben, der mit einem umgekehrt gestellten Kühler verbunden ist, im Sieden, leert dann die Flüssigkeit schnell in eine Schale und übersättigt sie sogleich mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich während des Auskühlens und Umrührens ziemlich schnell eine reichliche Krystallisation einer Substanz aus, aus schmutzig gelben Blättchen und Prismen bestehend, die die Flüssigkeit breiig erfüllen.

Man trennt die Krystalle durch ein Leinwandfilter, und gewinnt den Rest der, noch in der Flüssigkeit gelösten Substanz durch Ausschütteln mit Aether.

Zur Reinigung wird die rohe Krystallmasse mit kaltem Wasser abgespült, ausgepresst, in siedendem Wasser gelöst, Thierkohle zugesetzt, damit etwa 10 Minuten lang gekocht, dann durch ein warm gehaltenes Filter filtrirt, und die Kohle mit heissem Wasser nachgewaschen.

Die Flüssigkeit läuft schwach gelb gefärbt ab, und aus ihr scheiden sich bald wieder strohgelbe, glänzende, prismen- und blättchenförmige Krystalle aus, die, wenn sie sich nicht mehr vermehren, auf ein Filter geworfen und mit etwas kaltem Wasser abgewaschen werden.

Wiederholt man das Umkrystallisiren noch einmal, so kann man sie als rein betrachten.

Diese Substanz ist eine Säure, die ich *Kaffeesäure* nenne *). Eine gelbliche Farbe ist ihr eigenthümlich. Ihre Formen sind die des monoklinoëdrischen Systems. Aus Alkohol, in dem sie sehr löslich ist, krystallisirt sie in warzigen festen Drusen und Krusten.

Sie ist stark sauer, und zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit. Ihre wässerige, noch sehr verdünnte Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda dunkelroth wird.

Sie reducirt Trommer'sche Kupferlösung nicht, wohl aber die des salpetersauren Silbers beim Erwärmen.

Fixe ätzende Alkalien geben gelbe, an der Luft sich bräunende Lösungen; die ammoniakalische Lösung dagegen ist kaum gefärbt, und dunkelt an der Luft nicht nach. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen rothbraun werdender Farbe.

Salpetersäure oxydirt sie rasch bis zu Oxalsäure.

Bromwasser bewirkt in der Lösung der Kaffeesäure zuerst eine dunkelbraune Färbung, weiterhin einen braunen flockigen Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen citrongelben, salpetersaures Quecksilberoxydul einen fahlgelben, grünlich werdenden Niederschlag. Ohne Wirkung ist Quecksilberchlorid und Kupfervitriollösung.

Die Analysen gaben:

0,3105 Grm. lufttr. Substanz verloren bei 100° 0,0149 Grm. Wasser.

0,2948 Grm. getr. Subst. gaben 0,6471 Grm. Kohlens. und 0,1229 Grm. Wasser.

0,2608 Grm. getr. Subst. gaben 0,5736 Grm. Kohlens. und 0,104 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich die, durch die Zusammensetzung der Salze der Kaffeesäure bestätigte Formel $C_9H_8O_4$.

*) Der Name ist zwar schon einmal von Mulder für eine Säure (?) des Kaffee's gebraucht worden, allein ich habe ihn doch gewählt, weil die Säure Mulder's offenbar nichts anderes ist, als Kaffeegerbsäure.

	$C_9H_8O_4$		
C	= 60,0	59,9	60,0
H	= 4,4	4,6	4,4

	Ber.	Gef.
$C_9H_8O_4$	= —	—
$^1/_2H_2O$	= 4,8	4,8

Baryumsalz. Durch Absättigen einer siedenden Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten. Das lichtgelbe Filtrat wurde im Vacuo verdunstet. (An der Luft färbt es sich bald dunkel.)

Es entstanden einzelne Krystallwarzen, welche sich vergrösserten, ohne dass sich die Flüssigkeit an anderen Punkten mit Krystallen erfüllte.

Die Warzen bestanden aus concentrisch gruppirten bernsteingelben Prismen von etwa 2 — 3 Millim. Länge, die zerrieben ein fahlgelbes Pulver gaben.

	$C_9H_7BaO_4$ *)	
C	= 43,6	43,1
H	= 2,9	3,2
Ba	= 27,7	27,7

	Ber.	Gef.
$C_9H_7BaO_4$	= —	—
$2H_2O$	= 12,7	12,8

Strontiumsalz. Dargestellt wie das Baryumsalz. Gelbliche Krystallkrusten.

	$C_9H_7SrO_4$ **)	
C	= 48,4	48,1
H	= 3,1	3,2
Sr	= 19,7	19,5

	Ber.	Gef.
$C_9H_7SrO_4$	= —	—
$2H_2O$	= 13,9	14,1

Calciumsalz. Wie die vorigen Salze dargestellt. Die Lösung trocknete an den Rändern gummiartig ein. In der concentrirten Lauge entstanden allmählich drusige, schwach gefärbte Krystallgruppen.

	$C_9H_7CaO_4$	
Ca	= 10,1	9,84

*) Ba = 68,5. Der Einfachheit wegen sind bei den empirischen Formeln der Salze die sogenannten Aequivalente der Metalle gebraucht.

**) Sr = 43,8.

	Ber.	Gef.
$C_9H_7CaO_4$ =	—	—
$1^1/_2H_2O$ =	11,9	10,6

Basisches Barymsalz. Entsteht in derselben Weise wie der basisch salicylsaure Baryt (Piria), wenn man zu einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes eine concentrirte klare Lösung von Aetzbaryt setzt und erhitzt. Das Salz scheidet sich sofort in der Form sattgelber glänzender Blättchen aus, und ist so schwer löslich, dass es auf einem bedeckten Filter mit kaltem Wasser abgespült werden kann.

Es verändert sich sehr rasch an der Luft, wird dunkler, missfarbig, endlich grün, und muss darum sehr schnell zwischen Papier gepresst und zum Trocknen unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht werden.

	$C_9H_5Ba_3O_4$	
C =	28,3	28,0
H =	1,3	1,7
Ba =	53,7	53,0
$C_9H_5Ba_3O_4$ =	—	—
$4^1/_2H_2O$ =	17,5	17,5

Basisches Calciumsalz. Entsteht ganz in derselben Weise wie das vorige Baryumsalz aus einer Lösung des einbasischen Calciumsalzes und einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser. Beim Erhitzen der gelbwerdenden Mischung scheiden sich citrongelbe krystallinische Flocken aus, die ausserordentlich rasch schmutzig grün werden.

Basisches Bleisalz. Ist der schön citrongelbe amorphe Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Kaffeesäure hervorbringt.

Er scheint sich beim langen Auswaschen etwas zu zersetzen. Beim Trocknen bekommt er einen Stich ins Grüne.

	$C_9H_5Pb_3O_4.H_2O$ *)	
C =	21,4	21,9
H =	1,4	1,4
Pb =	61,3	60,6

Kaffeesaures Caffeïn. Eine Lösung von äquivalenten Mengen Kaffeesäure und Caffeïn in siedendem Wasser giebt

*) Pb = 103.

beim Auskühlen sehr hübsche, feine, zu Sternen und Häufchen verwachsene kurze farblose Nadeln dieser Verbindung.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{10}N_4O_2 \\ C_9H_8O_4 \end{matrix}\right\}$$

C	= 54,5	54,9
H	= 4,8	5,1

	Ber.	Gef.
$C_{17}H_{18}N_4O_6$	= —	—
$2H_2O$	= 8,8	8,7

Für die Beurtheilung der Constitution der Kaffeesäure sind einige ihrer Zersetzungsweisen von Belang, die noch untersucht wurden.

Vor Allem war zu erwarten, dass die Protocatechusäure, die man so reichlich beim Schmelzen der Kaffeegerbsäure mit Kalihydrat erhält, auf Rechnung der Kaffeesäure zu schreiben sei.

Der directe Versuch zeigte, dass sie wirklich bei dieser Operation gänzlich in *Protocatechusäure* und *Essigsäure* zerfällt.

Bei der trockenen Destillation entsteht aus der Kaffeesäure *Brenzcatechin*. Zunächst erscheint dieses als gelbes, schnell krystallisirendes Oel, aus welchem man durch Pressen und Umdestilliren ein farbloses Präparat erhält. (Die Analyse gab C 65,0; H 5,5; statt C 65,4; H 5,5.)

In der Retorte bleibt eine ziemliche Menge eines dicken theerigen Rückstandes.

Die Angabe Rochleder's, dass bei der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure Brenzcatechin entsteht, der Graham, Stenhouse und Campbell widersprechen, ist also gewiss richtig *).

Erhitzt man Kaffeesäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden lang in einem Apparat, der ein Zurückfliessen der verdampfenden Flüssigkeit gestattet, so verändert sich ein Theil in eine harzige dunkle Masse, die beim Auskühlen Klumpen bildet, und aus der eine reine Verbindung nicht erhalten werden konnte. Die davon abgegossene Flüssigkeit, die viel freies Jod enthielt, wurde mit einem

*) Jahresbericht d. Chemie 1856, S. 815.

Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure versetzt, filtrirt, und dann mit Aether ausgezogen.

Der Aether hinterliess eine nicht krystallisirende dickliche Lauge, die die Reactionen des Brenzcatechins zeigte, und überhaupt jenem, dem Brenzcatechin isomeren Oel ähnlich war, welches H. Müller beschrieben hat *).

Es scheint, dass sich bei diesem Vorgang gleichfalls zuerst Protocatechusäure bildet, die in derselben Weise wie Gräbe von der Carbohydrochinonsäure nachgewiesen hat **) mit Jodwasserstoff zerfällt.

Die letztere giebt beim Erwärmen mit wässrigen Mineralsäuren Brenzkatechin.

Die Kaffeesäure ist dreiatomig.

Sie ist das dritte Glied der Reihe:

$C_9H_7O.HO$ Zimmtsäure.

$C_9H_6O.2HO$ Cumarsäure (Paracumarsäure).

$C_9H_5O.3HO$ Kaffeesäure.

Dieser parallel ist folgende:

$C_7H_5O.HO$ Benzoësäure.

$C_7H_4O.2HO$ Salicylsäure (Paraoxybenzoësäure).

$C_7H_3O.3HO$ Protocatechusäure.

Die Säuren der ersten Reihe verwandeln sich in die der zweiten durch Oxydation mit schmelzendem Kali, wobei gleichzeitig Essigsäure gebildet wird.

$$\underbrace{C_9H_8O_2}_{\text{Zimmtsäure}} + 2KHO = \underbrace{C_2H_3KO_2}_{\text{Essigsaures Kali}} + \underbrace{C_7H_5KO_2}_{\text{Benzoësaures Kali}} + H_2$$

$$\underbrace{C_9H_8O_3}_{\substack{\text{Cumarsäure}\\\text{(Paracumarsäure)}}} + 2KHO = \underbrace{C_2H_3KO_2}_{\text{Essigsaures Kali}} + \underbrace{C_7H_5KO_3}_{\substack{\text{Salicylsaures Kali}\\\text{(Paraoxybenzoësaures Kali)}}} + H_2$$

$$\underbrace{C_9H_8O_4}_{\text{Kaffeesäure}} + 2KHO = \underbrace{C_2H_3KO_2}_{\text{Essigsaures Kali}} + \underbrace{C_7H_5KO_4}_{\substack{\text{Protocatechusaures}\\\text{Kali}}} + H_2$$

Die Kaffeesäure ist isomer mit fünf anderen bereits bekannten Säuren: mit der aus der Oxydation des Cumols durch das Zwischenglied der Xylylsäure hervorgehenden Insolin-

*) Zeitschrift für Chemie 1864, S. 704.

) Annal. d. Chem. **139, 145.

säure, mit der bei der Oxydation des Aethylxylols von Glinzer beobachteten Säure (Homoterephtalsäure?), mit der Camphrensäure Schwanert's, mit der Uvitinsäure Finkh's, und der, von mir und Barth aus dem Gummigutt dargestellten Isuvitinsäure. Ich behalte mir vor, ihre weiteren Beziehungen und Abkömmlinge zu untersuchen.

Neben der Kaffeesäure entsteht beim Kochen der Kaffeegerbsäure mit Kalilauge eine Zuckerart.

Das Verfahren, sie zu isoliren, bestand darin, dass die Flüssigkeit, aus der die Kaffeesäure auskrystallisirt war, von dem Rest derselben durch Schütteln mit Aether befreit, nach dem Verjagen des Aethers der kleine Ueberschuss der Schwefelsäure mit Potasche abgesättigt, das Ganze zur Trockene gebracht und die erhaltene braun gefärbte Salzmasse mit Alkohol ausgezogen wurde. Der Auszug wurde verdunstet, der braune Rest in Wasser gelöst, mit basisch essigsaurem Blei das Fällbare entfernt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vacuo eingedampft.

Es hinterblieb ein honiggelber Syrup, der jedoch noch viel Aschenbestandtheile enthielt.

Der grösste Theil derselben liess sich durch Vermischen mit absolutem Alkohol entfernen. Dadurch entstand eine flockige Fällung, die abfiltrirt wurde. Als das Filtrat wie vorhin verdunstet, mit dem Rückstand die Behandlung mit Alkohol wiederholt wurde, erschien der Zucker als unkrystallisirbarer Syrup von bitterlich fadem Geschmack und den bekannten Reactionen. Er enthielt inzwischen immer noch eine kleine Menge Asche, die bei der Verbrennung in Abzug gebracht wurde. Beim Trocknen im Wasserbade bräunte er sich, und verlor dabei fortwährend an Gewicht. Für die Analyse wurde daher bloss bei 60—65° getrocknet.

Substanzen von zwei Bereitungen gaben dabei folgende Zahlen:

C =	49,5	50,1
H =	7,2	7,5

Den ersteren entspricht ziemlich die Formel $C_6H_{10}O_4$ (berechnet C 49,3; H 6,9), welche um den Minderbetrag von H_2O von der des Mannitan's verschieden wäre.

Die genaue Ermittlung der Natur der, durch Zersetzung von Verbindungen wie die Kaffeegerbsäure erhaltenen zuckerartigen Substanzen, hat, wenn diese nicht krystallisirbar sind, immer etwas missliches, da man nicht entscheiden kann, ob man es nicht schon mit Zersetzungsproducten, wie sie aus krystallisirten Zuckern mit Alkalien und Säuren so leicht entstehen, oder mit Gemischen von diesem und dem Zucker selbst, zu thun hat.

Indessen scheint mir für den Augenblick dieses Verhältniss von untergeordneter Bedeutung; die Hauptsache ist, dass die *Kaffeegerbsäure ein Glukosid ist,* und insoweit einer, in den Pflanzen äusserst verbreiteten Classe von Verbindungen zugehört.

Dass ihre Formel demgemäss geändert werden muss, ist gewiss; allein da eine quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Zuckers auf Schwierigkeiten stiess, die noch nicht zu beseitigen wareu, lässt sich nicht verbürgen, dass die nächste, die sich ergiebt, wenn man annimmt, dass die constituirenden Bestandtheile zu gleichen Molekülen bei der Zersetzung austreten, auch die richtige ist. Es ist jedoch nicht zu übersehen, dass die, für die Verbindungen der Kaffeegerbsäure gefundenen Zahlen sich der Formel $C_{15}H_{18}O_8$, — deren Zerfallen durch

$$C_{15}H_{18}O_8 + H_2O = C_9H_3O_4 + C_6H_{12}O_5$$

ausgedrückt wäre — doch so weit nähern, als bei ihrer amorphen Beschaffenheit erwartet werden kann, wie diess der nachstehende Vergleich lehrt, bei dem ich mich vornehmlich auf die schätzbaren Abhandlungen Rochleder's beziehe.

Wie in diesen notire ich die Formeln in der dualistischen Schreibweise, und nehme C = 6.

Barytverbindung.

	$C_{30}H_{17}O_{15}.BaO$	Gef.
C =	46,0	46,3
H =	4,4	4,6
BaO =	18,5	18,5

Bleioxydverbindungen.

	$C_{30}H_{16}O_{14} . 2PbO$		Gef.	
I.	C =	34,0	35,3	
	H =	2,9	—	
	PbO =	41,9	40,2 *)	
	$C_{30}H_{18}O_{13} . 3PbO$		I.	II.
II.	C =	28,5	29,9	28,3
	H =	2,4	2,4	2,6
	PbO =	52,7	51,5	50,7 **)
	$C_{30}H_{14}O_{12} + 4PbO$		I.	II. III.
III.	C =	25,3	23,2	25,0 24,7
	H =	2,3	2,2	2,3 2,4
	PbO =	58,7	59,7	55,9 57,4 ***)

Bei den Analysen der freien Kaffeegerbsäure müsste man die Annahme machen, dass sie durch das Trocknen bei 100° etwas Wasser verloren habe, und sie sich insoferne ähnlich verhält, wie die aus ihr abscheidbare Zuckerart, die, wie erwähnt, bei dieser Temperatur auch fortwährend an Gewicht abnimmt.

$C_{30}H_{18}O_{16}$ verlangt C 54,9 H 5,5.

Mit $3(C_{30}H_{18}O_{16}) - H_2O_2$ vergleicht sich Rechnung und Versuch folgendermassen;

	Ber.	Gef.
C =	56,2	56,5
H =	5,4	5,5 †)

Rochleder hat beobachtet, dass eine, mit Ammoniak versetzte Lösung der Kaffeegerbsäure beim Stehen an der Luft blaugrün wird (Viridinsäure); weiterhin geht diese Farbe in Braun über.

Die grüne Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Alkohol schwarze Flocken, die sich in Essigsäure mit brauner Farbe lösen.

---

*) Bei der Analyse hatte ein Verlust an Bleioxyd stattgefunden.

**) II war durch heisse Fällung erhalten; I scheint in der Kälte dargestellt zu sein.

***) I ist das Mittel von vier Analysen. Ann. 59, 308. I und II ist kalte, III heisse Fällung.

†) Mittel der Analysen.

In dieser braunen Lösung entsteht mit Bleizucker eine blaue Fällung.

Diese Erscheinungen dürften sich auf ein ähnliches Verhalten der Kaffeesäure zurückführen lassen. Versetzt man eine alkoholische Lösung dieser mit alkoholischer Kalilösung, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Ausscheidung eines sehr wenig haltbaren Kalisalzes, und wird gelb.

Bald darauf bekommt die, in einer Schale der Luft ausgesetzte Mischung grüne Streifen und Ränder, und nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit dunkelgrasgrün geworden. Weiterhin wird sie wieder braun.

Weniger gut zeigt diese Erscheinung eine wässerige Lösung der Kaffeegerbsäure, die auf den Kalizusatz durch die Nuancen des Gelbroth hindurch braun wird. Auch andere Salze der Kaffeesäure, namentlich die mehrbasischen, haben im hohen Grade die Eigenschaft, sich an der Luft zu oxydiren, und grün und braun zu werden.

Diese Umwandlung der Kaffeesäure näher zu verfolgen, gebrach es mir diesmal an Material.

Mulder und Vlaanderen gaben an, sechs Säuren aus dem Kaffee isolirt zu haben.

Kaffeesäure . . . $C_{14}H_8O_7$	α Cörulinsäure . . . $C_{14}H_8O_8$
a) Kaffeansäure $C_{14}H_8O_8$	β Cörulinsäure . . . $C_{14}H_7O_8$
b) Kaffeansäure $C_{14}H_8O_8$	Kaffeelsäure . . . . . $C_{14}H_8O_{12}$

Diese Säuren geben weisse, gelbe, grüne und blaue Bleiniederschläge, und diese allein sind zur Aufstellung der Formeln benützt worden. Bei einer Revision dieser Untersuchung mit Berücksichtigung der oben beschriebenen Thatsachen und des, von Zwenger und Siebert nachgewiesenen Gehaltes der Kaffeebohnen an Chinasäure wird sich die Zahl dieser Verbindungen wahrscheinlich wesentlich verringern.

Versuche über die physiologische Wirkung der Kaffeesäure und Kaffeegerbsäure wären ein wissenswerther Beitrag zur Beurtheilung des Kaffee's als Getränk.

Ich habe mich überzeugt, dass man aus nicht allzu braun gebrannten Bohnen, wie sie zuletzt auch v. Liebig zur Be-

reitung des Kaffee's empfiehlt (Centralblatt 1866, 575) noch erhebliche Mengen Kaffeesäure (2—2,5 Grm. aus dem Pfund) gewinnen kann.

XIV.

Ueber die Bestandtheile des Thees.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1867).

Die folgenden Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Herrn G. Malin ausgeführt. Sie ergänzen die früheren Arbeiten von Peligot, Mulder und Rochleder.

Es enthält der Thee, diesen Chemikern zufolge, ausser den allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, dem Caffeïn und dem Körper, dem er sein Arom verdankt, vornehmlich Eichengerbsäure (Mulder) und Boheasäure (Rochleder).

Das Verfahren, diese Säuren zu trennen, besteht nach Rochleder darin, einen heissen Theeauszug zuerst mit neutralem essigsauren Blei, und dann die von dem graubraunen Niederschlag (*a*) abfiltrirte lichtgelbe Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Blei (oder einer ammoniakalisch gemachten Bleizuckerlösung) zu fällen.

Der letztere Niederschlag (*b*) ist gelb; er soll die Boheasäure, der erstere die Gerbsäure enthalten.

Diese so dargestellten beiden Bleiverbindungen dienten auch uns zum Ausgangspunkt der Versuche.

Beide wurden unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltenen, vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeiten in ganz gelinder Wärme concentrirt.

Es sei die erste mit *A*, die zweite mit *B* bezeichnet.

A war stark rothbraun gefärbt, und gab beim Stehen einen schwarzbraunen harzigen Absatz, von dem abfiltrirt wurde. Sie enthält in der That reichlich *Gerbsäure*, und Leimlösung bringt in ihr den bekannten Niederschlag hervor.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde so mit Leim ausgefällt,

der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, und dann die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether hinterliess beim Abdestilliren einen bald krystallisirenden Rückstand. Die Krystalle, sorgfältig gereinigt, erwiesen sich als *Gallussäure*.

Man findet aber auch *Gallussäure*, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn man *A* ohne weiteres mit Aether ausschüttelt.

Die Krystalle derselben, die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieben, waren durchsetzt, mit glashellen, säulenartigen Krystallen eines zweiten Körpers, die zum Theil mit der Pincette mechanisch ausgelesen werden konnten. Es war nicht schwer, sie als *Oxalsäure* zu erkennen. Eine genauere Trennung wurde durch Absättigung der Lösung des Krystallgemisches mit Kalkwasser vorgenommen. Nachdem die saure Reaction verschwunden war, wurden zu dem, sich bläuenden Niederschlag der dadurch entstand, einige Tropfen Essigsäure gesetzt, wodurch er sich wieder entfärbte und löste, von dem oxalsauren Kalk abfiltrirt, und das Filtrat wieder mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess die Gallussäure, die nach dem Entfärben mit Thierkohle analysirt wurde.

0,380 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 120° 0,0369 Grm. Wasser.

0,2945 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,534 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

	$C_7H_6O_5$	Gef.
C	= 49,4	49,4
H	= 3,5	3,7

	Ber.	Gef.
$C_7H_6O_5$	= —	—
H_2O	= 9,5	9,5

Kocht man die, mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit *A* mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt sie (nachdem man von einer kleinen Menge ausgeschiedener harziger Materie abfiltrirt hat), noch einmal in derselben Weise mit Aether, so erhält man neue Mengen Gallussäure und Oxalsäure, dies-

mal aber noch vermischt mit Spuren eines dritten Körpers, der in Wasser fast unlöslich, flockig, und gelb von Farbe ist, und dadurch getrennt werden kann.

In grösserer Menge ist derselbe in dem Bleisalz *b* enthalten, und wir kommen sogleich auf ihn zurück.

Die, mit Schwefelsäure behandelte, mit Aether ausgezogene Flüssigkeit *A* enthält nun vornehmlich noch *Zucker*. Die Schwefelsäure wurde mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und dann verdunstet.

Es hinterblieb eine ziemliche Quantität eines honiggelben Syrups, der alle Zuckerreactionen gab, und von derselben Beschaffenheit war, wie alle diese, aus solchen Behandlungen hervorgehenden amorphen zuckerartigen Substanzen.

Der, in einem Theeabsud mit Bleizuckerlösung fallende Niederschlag verdankt also seine Entstehung im Wesentlichen der Gerbsäure, Gallussäure und Oxalsäure.

Die, aus der Zersetzung des gelben Bleiniederschlages *b* mit Schwefelwasserstoff hervorgegangene Flüssigkeit *B* wurde nun auch zunächst mit Aether mehrmals ausgezogen.

Der Erfolg war derselbe wie bei der Flüssigkeit *A*.

Der Aether hinterliess Gallussäure, Oxalsäure und Spuren jenes vorhin erwähnten gelben flockigen Körpers. Die Menge der ersteren beiden Säuren war nur noch beträchtlicher. Im Ganzen erhielten wir nach diesem Verfahren aus 6 Pfund schwarzen Thee etwa 3 Grm. reine Gallussäure, die nicht als Gerbsäurebestandtheil, sondern frei vorhanden war.

Nach dieser vorläufigen Behandlung mit Aether wurde nun *B* mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, und nach dem Auskühlen neuerdings mit Aether ausgeschüttelt.

Nunmehr hinterliess der ätherische Auszug einen gelben, syrupösen, mit Krystallen durchsetzten Rückstand.

Mit warmem Wasser zusammengebracht, schieden sich reichlich citronengelbe Flocken aus, die leicht als dieselbe Substanz zu erkennen waren, welche *A* nur in sehr kleiner Menge geliefert hatte.

Sie lösten sich in Wasser fast gar nicht, und konnten auf einem Filter ausgewaschen werden.

In der abgelaufenen Flüssigkeit fand sich wie früher etwas Gallussäure.

Der gelbe Körper seinestheils liess sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, und bestand nach dieser Reinigung aus mikroskopischen Nädelchen.

Er war nichts anderes als *Quercetin.*

Es genügt zu sagen, dass alle seine Reactionen sorgfältig mit denen des Quercetins verglichen wurden, und darnach an seiner Identität mit diesem kein Zweifel blieb.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab:

0,2437 Grm. Substanz gaben 0,540 Grm. Kohlensäure und 0,080 Grm. Wasser.

	$C_{27}H_{18}O_{12}$	Gef.
C	= 60,7	60,4
H	= 3,4	3,6

Dem Quercetin verdankt die Bleifällung *b* ihre gelbe Farbe, und aus seinem Vorkommen unter den Theebestandtheilen erklärt es sich, dass, wenn man *B* zum Extract eindampft und dann mit schmelzendem Kali oxydirt, man etwas *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* erhält.

Das Quercetin kann übrigens nur zum kleinsten Theil im Thee als solches enthalten sein, sonst hätte es sich aus *B* schon beim Ausziehen mit Aether in grösserer Menge gewinnen lassen müssen.

Dass es aber dort nur spurenweise, seiner Hauptmenge nach dagegen erst erhalten wurde, nachdem *B* mit Schwefelsäure gekocht war, beweist, dass es als eine Verbindung, wahrscheinlich als Quercitrin vorhanden ist.

Aus der, mit Schwefelsäure und Aether behandelten Flüssigkeit wurde noch nach der bei *A* angegebenen Weise eine nicht unbeträchtliche Menge einer amorphen zuckerartigen Substanz von derselben Beschaffenheit, wie die frühere, dargestellt.

Das Bleisalz *b* diente Roehleder zur Abscheidung seiner *Boheasäure**).

*) Vgl. Ann. d. Chem. **63**, 204.

Da jedoch nach den eben dargelegten Erfahrungen dieses Bleisalz ein Gemisch ist von gallussauren, gerbsauren, oxalsauren und Quercitrinverbindungen des Bleies, so erscheint die Darstellungsart der Boheasäure für die Gewinnung einer reinen Verbindung nicht ausreichend.

Eine partielle Fällung von *B*, die vorgenommen wurde, lieferte drei Bleiniederschläge, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt Flüssigkeiten gabeu, welche zu amorpheu Massen eintrockneteu. Jede derselben aber liess sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und kleine Mengen der genannten krystallisirten Körper zerlegen, die durch Aether ausziehbar waren.

XV.

Ueber die Basicität der Gallussäure.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1867.)

In den, von einander ableitbaren Reihen:

$C_9H_7O.HO$ Zimmtsäure	$C_7H_5O.HO$ Benzoësäure,
$C_9H_6O.(HO)_2$ Cumarsäure	$C_7H_4O.(HO)_2$ Salicylsäure,
$C_9H_5O.(HO)_3$ Kaffeesäure	$C_7H_3O.(HO)_3$ Protocatechusäure,
$C_9H_4O.(HO)_4$?	$C_7H_2O.(HO)_4$ Gallussäure,

muss die Basicität der correspondirenden Glieder gleich gross sein: sie richtet sich nach der in den Formeln augenommenen Menge HO.

Die zweite Reihe hat schon Strecker unter einen ähnlichen Gesichtspunkt gebracht, ohne jedoch die Folgerung zu ziehen, dass die Protocatechusäure dreibasisch, die Gallussäure vierbasisch ist.

In seiner Abhandlung „über die Spaltung der Piperinsäure durch Kalihydrat“ (dies. Journ. 85, 54) sagt er:

„Die Protocatechusäure lässt sich noch in einer anderen Weise mit bekannten Säuren vergleichen, nämlich mit solchen,

welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalenten enthalten".

Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ (einbasisch),
Salicylsäure $C_{24}H_6O_6$ (zweibasisch),
Protocatechusäure $C_{14}H_6O_8$ (zweibasisch),
Gallussäure $C_{14}H_6O_{10}$ (dreibasisch).

„Man sieht hier deutlich, wie mit der Menge des Sauerstoffs in der Verbindung auch die Anzahl der, durch Metalle vertretbaren Wasserstoffäquivalente zunimmt." —

Die Protocatechusäure kann nun nach dem, was Dr. Barth in der folgenden Abhandlung darüber mittheilt, nicht länger als zweibasisch betrachtet werden, und was die Gallussäure betrifft, so lässt sich zeigen, dass man schon mehrere vierbasische Salze derselben kennt, denen ich noch eines, das *vierbasische Baryumsalz* hinzufügen kann.

Es entsteht, wenn man die, durch Absättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhaltene Lösung des sauren Salzes mit klarem Barytwasser versetzt.

Der weisse, sehr rasch dunkelblau werdende Niederschlag, ist schon von Pelouze beobachtet, aber wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht analysirt worden.

Unter besonderen Vorsichtsmassregeln lässt sich die Verbindung rein genug erhalten, um ihre Zusammensetzung ermitteln zu können.

Ich brachte die Lösung des vorigen Salzes in einen Ballon mit drei Tubulaturen; durch die erste seitliche Tubulatur führte ich Wasserstoffgas ein, welches die Luft verdrängte, und ausserdem ging durch sie eine Röhre, welche mit einem Gefäss verbunden war, aus dem man destillirtes ausgekochtes Wasser in den Ballon fliessen lassen konnte.

Durch die zweite obere Tubulatur ging ein Abzugsrohr für das Gas, und zugleich die Spitze einer Hahnbürette, die das Barytwasser enthielt.

In der dritten, der ersten entgegenstehenden Tubulatur, war ein Heberrohr befestigt, welches das Waschwasser abführte.

Alle diese Theile des Apparates waren mit Hähnen verschliessbar. Nachdem nun die Luft völlig verdrängt war,

wurde das Barytwasser zugelassen, und der weisse Niederschlag, der sich ziemlich gut absetzt, ausgewaschen.

Die überstehende Flüssigkeit konnte durch den Heber abgezogen werden, und als das letzte Waschwasser durch tieferes Einsenken des Hebers möglichst entfernt war, wurde der ganze Brei so schnell als möglich in einer Schale unter die bereit gehaltene Glocke der Luftpumpe gebracht, und über Schwefelsäure ausgetrocknet. Die oberste Schichte war zwar blau gefärbt, konnte aber, nachdem das Ganze trocken war, von der unteren grauweissen mechanisch abgetrennt werden. Im trockenen Zustande ist die Verbindung nicht weiter veränderlich.

Herr Malin hat sie mit folgendem Resultat analysirt:

0,358 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,060 Grm. Wasser.

0,299 Grm. trockne Substanz gaben 0,200 Grm. Kohlensäure und 0,023 Grm. Wasser.

0,325 Grm. gaben 0,344 Grm. schwefelsauren Baryt.

	$C_7H_2\overset{\cdot\cdot}{B}a_2O_5$	Gef.
C	= 19,1	18,3
H	= 0,5	0,8
Ba	= 62,3	62,2

	Ber.	Gef.
$C_7H_2Ba_2O_5$	= —	—
$5H_2O$	= 17,0	16,7

Von einer, dieser Baryumverbindung entsprechenden Zusammensetzung ist ein krystallisirtes *vierbasisches Bleisalz*, welches entsteht, wenn man wässrige Gallussäure in überschüssige, kochende Bleizuckerlösung tropft.

v. Liebig, Büchner und Streeker haben dasselbe untersucht, und v. Liebig hat dafür die Formel $C_7H_2Pb_2O_5$ berechnet *).

Ein, von Büchner dargestelltes und analysirtes *Zinksalz*, welches bei Gmelin **) die Formel $C_{14}H_4Zn_2O_{10} + 2ZnO$, bei Kolbe ***) $ZnO.C_{14}(H_2Zn_3)O_9 + 2HO$ hat, lässt sich ohne Zweifel mit demselben Recht als $C_7H_2Zn_2O_5 + H_2O$ be-

*) Gmelin's Handbuch 6, 321.

**) Handbuch 6, 320.

***) Lehrbuch 2, 295.

trachten. (Bei 100° getrocknet.) Es entsteht gleich dem Bleisalz aus Gallussäure und einer Lösung von essigsaurem Zink.

Dasselbe gilt von der, mit Zinnchlorür dargestellten *Zinnverbindung* von Büchner (bei Gmelin $C_{14}H_4Sn_2O_{10} + 2SnO$), welche mau besser als $C_7H_2\overset{IV}{S}nO_5 + H_2O$ bezeichnen würde.

Ebenso ist dann auch die *Kobaltverbindung* Büchner's, die Gmelin*) „überbasisch" neuut, und der er die Formel $3C_{14}H_3Co_3O_{10}.CoO + 11aq.$ giebt, wahrscheinlich ein nicht ganz reines vierbasisches Kobaltsalz gewesen.

Endlich kann man diesen Salzen auch wohl noch die *Tetraacetylgallussäure* von Nachbaur**) $C_7H_2(C_2H_3O)_4O_5$ an die Seite stellen.

Diese Verbindungen dürften genügen, um die Gallussäure in demselben Sinne eine vierbasische Säure zu nennen, wie man die Weinsäure als vierbasisch, die Citronensäure als fünfbasisch bezeichnet***).

Allein man hat bekanntlich neuerdings den Begriff der Basicität etwas eingeschränkt, und unterscheidet je nach der verschiedenen Stellung, in der man sich die Wasserstoffatome der Verbindung denkt, zwischen Basicität und „Atomicität".

Nach dieser Unterscheidung würde die Gallussäure einbasisch und vieratomig sein, und Kolbe erklärt sie ausdrücklich für eine einbasische Säure†).

Seine Formel, die mit der zuletzt von Kekulé, in dessen geistvollen „Untersuchungen über aromatische Verbindungen"††) aufgestellten, fast ganz übereinkommt, sucht dieses Verhältniss zu veranschaulichen.

$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(HO_2)_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{nach Kolbe}} \qquad \underbrace{C_6H_2.(OH)_3.CO_2H.}_{\text{nach Kekulé}}$$

Die Basicität ist in diesen Formeln durch das Wasser-

*) Handbuch 6, 322.

**) Sitzungsber. d. Wien. Akad. 1857; dies. Journ. 72, 431.

***) Vgl. auch Schiff, Zeitschrift für Chemie 1863, 264.

†) Lehrbuch 2, 292.

††) Annal. d. Chem. 137, 149.

stoffatom bezeichnet, welche sich Kolbe mit O, Kekulé mit $\overset{\cdot\cdot}{C}O_2$ verbunden denkt.

Nach keiner dieser rationellen Formeln aber lassen sich die vierbasischen Verbindungen ausdrücken, wenn man den mehratomigen Metallen die Symbole belässt, die ihrem Atomwerth entsprechen ($\ddot{B}a$, $\ddot{P}b$, $\overset{IV}{S}n$...), und schon aus diesem Grunde möchte es zweckmässiger sein, die Gallussäure $C_6H_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}O . (HO)_4$ zu schreiben. Man hat dann folgende Gruppen der gallussauren Salze*):

Einbasische.

$C_6H_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}O \left\{ \begin{matrix} NH_4 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_4$

Saures gallussaures Ammoniak

$C_6H_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}O \left\{ \begin{matrix} Na \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_4$

Gallussaures Natron

Zweibasische.

$C_6H_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}O \left\{ \begin{matrix} \ddot{M}g \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$

Halbgallussaure Bittererde

$C_6H_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}O \left\{ \begin{matrix} \ddot{P}b \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$

Halbbasisch gallussaures Bleioxyd

$C_6H_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}O \left\{ \begin{matrix} \ddot{C}o \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$

Halb basisch gallussaures Kobaltoxydul

Dreibasische.

$C_6H_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}O \left\{ \begin{matrix} \ddot{B}i \\ H \end{matrix} \right\} O_4$

Gallussaures Wismuthoxyd**)

Vierbasische.

$C_6H_2 \overset{\cdot\cdot}{C}O . \ddot{B}a_2 \; O_4$

Vierbasisch gallussaures Baryum

$C_6H_2 \overset{\cdot\cdot}{C}O . \ddot{P}b_2 \; O_4$

Basisch gallussaures Bleioxyd

$C_6H_2 \overset{\cdot\cdot}{C}O . \ddot{Z}n_2 \; O_4$

Gallussaures Zinkoxyd

$C_6H_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}O . \ddot{C}o_2 \; O_4$

Ueberbasisch gallussaures Kobaltoxydul (?)

$C_6H_2 . \overset{\cdot\cdot}{C}O \left\{ \overset{IV}{S}n \right\} O_4$

Gallussaures Zinnoxydul

*) Nach deren Zusammenstellung bei Gmelin 6, 316. Die Namen sind die dort gebrauchten; das durch Trocknen entfernbare Wasser ist weggelassen.

**) Bei Gmelin $= C_{14}H_5O_9 . BiO_3 + 7Aq$. Der Formel liegt nur eine Wismuthoxydbestimmung zu Grunde (Bley fand 51,4 p.C.), welche auch $C_{14}H_3BiO_{10} + 9Aq$. zulässt.

Mit den sogenannten Erdmetallen giebt die Gallussäure Salze, die man als „saure“ oder Doppelverbindungen von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_2.CO\overset{\ddot{M}}{H_2}\}O_4 \\ C_6H_2.CO.H_4O_4 \end{matrix}\right\}$ auffassen kann, worin Ṁ ersetzt ist durch Ba, Sr, Ca. Eine ähnliche Verbindung ist auch das gallussaure Kali von der Formel

$$\left.\begin{matrix} 2(C_6H_2.CO\overset{K}{H_3}\}O_4) \\ C_6H_2.CO.H_4O_4 \end{matrix}\right\}.$$

Ferner sind noch einige basische Doppelsalze gekannt, wie

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_2.CO.\ddot{N}i_2\ O_4 \\ 2(C_6H_2.CO.\overset{\ddot{N}i}{H_2}\}O_4) \end{matrix}\right\}}_{\text{Basisch gallussaures Nickeloxydul}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_2.CO.\ddot{M}g_2\ O_4 \\ C_6H_2.CO\overset{\ddot{M}g}{H_2}\}O_4 \end{matrix}\right\}}_{\text{Drittelgallussaure Bittererde}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_2.CO.\ddot{M}g_2\ O_4 \\ 2(C_6H_2.CO\overset{\ddot{M}g}{H_2}\}O_4) \end{matrix}\right\}}_{\text{Salz c bei Gmelin.}}$$

Man kann die, nach sehr wohlerwogenen Gründen getroffene Unterscheidung von Basicität und Atomicität der Säuren völlig anerkennen, doch aber einwenden, dass man häufig auf ein Moment einen zu grossen Werth legt, welches man zur Beurtheilung dieses Verhältnisses zu Hilfe nimmt, indem man sagt, dass sich die, die „Basicität“ bestimmenden Wasserstoffatome mit grösserer „Leichtigkeit“ durch Metalle ersetzen lassen als die anderen, welche mit den ersteren zusammen die „Atomicität“ repräsentiren.

Gewiss ist das bei vielen Säuren der Fall, bei eben so vielen aber nicht. Für diese Leichtigkeit oder Schwierigkeit fehlt Mass und Grenze, denn eine Menge mehrbasischer Salze einbasischer und mehratomiger Säuren bilden sich gerade so leicht als die einbasischen; die Gallussäure ist statt vieler ein Beispiel dafür.

Mit kohlensaureu Salzen der Metalle abgesättigt, giebt sie mehrere einbasische oder saure Salze, mit essigsaurem

Blei, essigsaurem Zink, mit Zinnchlorür entstehen vierbasische, durch blosses Zusammenbringen der Lösungen.

Die Schwierigkeit ist nicht grösser als etwa bei den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure, die man doch allgemein als eine drei-*basische* Säure betrachtet. — Aus dieser Definition ist dann die Bezeichnung der „normalen" Salze mehratomiger Säuren hervorgegangen, die, wenn sie sagen will, dass alle anderen Salze im Gegensatz dazu „abnorm" sind, gewiss nicht richtig ist.

So nennt auch Kekulé*) z. B. die einbasischen Salze der Milchsäure „normale". Dass er aber für die anderen nicht das Wort „abnorme" gebraucht, sondern sie vorsichtiger als „Salze mit zwei Atomen Metall" beschreibt, spricht nicht für die Sicherheit der zu Grunde liegenden Ansicht.

In ganz entgegengesetztem Sinne führt dagegen Rammelsberg**) die *drei*-basischen Salze der Phosphorsäure als „normale" auf, und Kolbe***) von einem ähnlichen Gesichtspunkt ausgehend, unterscheidet „Metallsalze" und „Metalloxydsalze" der Gallussäure.

Er nennt „gallussauren Kalk" die Verbindung

$$CaO . C_{14}H_5O_9$$

dagegen „Magnesium-gallussaure Magnesia" das, von ihm durch $MgO . C_{14}(H_4Mg)O_9$ ausgedrückte Salz. Die eigentliche gallussaure Magnesia, so wie das gallussaure Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul u. s. w. sind nach ihm noch gar nicht dargestellt. —

Bei so abweichenden Ansichten über ein, im Grunde doch sehr einfaches Verhältniss, wäre es wünschenswerth, eine Bezeichnungsweise einzuführen, die nur die Thatsache der Vertretbarkeit des Wasserstoffes durch Metalle in solchen und ähnlichen Verbindungen wiedergiebt, und die Hypothesen über die rationelle Constitution derselben ganz unberücksichtigt lässt.

Die von Rammelsberg†) gebrauchten Ausdrücke:

*) Lehrbuch **1**, 249.

**) Grundriss der anorgan. Chemie. Berlin 1867, S. 93.

***) Lehrbuch **2**, 294.

†) L. c. S. 23.

mono — di — tri . . . polyhydrische Verbindungen (Säuren, Basen, Alkohole) scheinen mir für diesen Zweck am besten gewählt zu sein.

XVI.

Ueber die Protocatechusäure.

Von

L. Barth.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1867.)

Durch die, im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich vornehmlich die Frage zu beantworten gesucht, ob die Protocatechusäure eine zwei- oder eine dreibasische Säure ist, und ob sich ihre Beziehung zur Gallussäure auch durch eine künstliche Ueberführung in diese beweisen lässt.

Was den ersteren Punkt betrifft, so erinnere ich daran, dass Strecker schon das dreibasische Bleisalz der Protocatechusäure dargestellt und untersucht hat (Annal. d. Chem. **118**, 284).

Es ist nach seiner Analyse bei 100° getrocknet = $C_{14}H_5Pb_3O_{10}$, und verliert bei 130° ein Aequivalent Wasser (HO). Wahrscheinlich würde es bei noch höherer Temperatur unter Verlust eines Moleküls Wasser in das wasserfreie Salz $C_{14}H_3Pb_3O_8$ übergehen.

Von analoger Zusammensetzung ist das

Basische Barytsalz, welches ich durch Vermischen einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes mit gesättigtem Barytwasser erhalten habe. In einem gut verschlossenen Gefäss sich selbst überlassen, setzte sich dasselbe nach einigem Stehen in krustenförmig verwachsenen Warzen an, die zerrieben mit kaltem Wasser abgewaschen wurden.

Es enthielt bei 130° getrocknet 57,1 Pct. Baryum, entsprechend der Formel $C_{14}H_3Ba_3O_8 = C_{14}H_6\ddot{B}a_3\Theta_8$, welche 57,7 p.C. verlangt.

0,3083 Grm. Substanz gaben 0,2990 Grm. schwefelsaures Baryum.

Um die Protocatechusäure in Gallussäure umzuwandeln, habe ich mir zuerst die

Bromprotocatechusäure dargestellt. — Sie ist leicht durch blosses Zusammenreiben der Säure mit Brom zu erhalten. Die Masse nimmt anfangs eine halbflüssige Form an, und unter Entwicklung grosser Mengen von Bromwasserstoff wird sie bei fortgesetztem Reiben zu einem backenden Pulver.

Verjagt man dann im Wasserbade den Rest des Bromwasserstoffes und löst in heissem Wasser, so krystallisirt ziemlich schnell das neue Product in Gruppen feiner rhombischer Nadeln.

Sie sind wasserfrei und geben den, von der Formel $C_7H_5BrO_4$ verlangten Gehalt an Brom.

0,3317 Grm. Substanz gaben 0,2642 Grm. Bromsilber = 33,9 p.C. Brom.

Berechnet ist 34,3 p.C.

Nach der Gleichung

$$C_7H_5BrO_4 + KHO = C_7H_6O_5 + KBr$$

sollte sich nun aus der Bromprotocatechusäure Gallussäure bilden, und in der That habe ich dadurch, dass ich einen Theil derselben mit einer sehr concentrirten Lösung von 4 Theilen Aetzkali in einer Silberschale bis zur breiigen Consistenz eindampfte, dann das Ganze in Wasser löste, mit Schwefelsäure übersättigte und mit Aether ausschüttelte, nach dem Verdunsten des Aethers eine noch stark gefärbte Krystallmasse erhalten, die mit Thierkohle entfärbt die Form feiner Nadeln des rhombischen Systems annahm.

Ein Vergleich der qualitativen Reactionen und der Krystallform mit denen der Gallussäure liess eine Identität vermuthen, die die Analyse in so weit bestätigte, als sich die erhaltenen Zahlen denen von der Formel der Gallussäure geforderten näherten.

0,3056 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 110° 0,0299 Grm. Wasser.

0,2757 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,4860 Grm. Kohlensäure und 0,0798 Grm. Wasser.

	$C_7H_6O_5$	Gef.
C =	49,4	48,1
H =	3,5	3,2
$C_7H_6O_5$ =	—	—
H_2O =	9,6	9,8

Bei seinen wichtigen Versuchen, die Gallussäure aus der Bijodsalicylsäure darzustellen, fand Lautemann für sein Product auch nur annähernde Zahlen, dieselben beinahe, die ich gefunden habe*). Ich habe keinen Zweifel, dass mein Versuch Gallussäure geliefert hat, allein es gelang mir nicht durch blosses Umkrystallisiren der, ohnehin geringen Menge Substanz eine Verunreinigung zu entfernen, die das Resultat der Analyse beeinträchtigt haben musste.

Bei der Sublimation erhielt ich eine, wenn auch nicht zur Analyse, so doch zu allen qualitativen Reactionen ausreichende Menge einer krystallisirten Substanz, die vollständig das Verhalten der Pyrogallussäure zeigte.

So derivirt denn in letzter Linie die Gallussäure von der Salicylsäure sowohl, wie von der isomeren Paraoxybenzoësäure.

Da aber die Zwischenglieder: die Oxysalicylsäure und die Protocatechusäure nur isomer und nicht identisch sind, so hat es etwas Befremdendes, dass sich die Endglieder wieder vollständig gleichen.

Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	Paraoxybenzoësäure,
Oxysalicylsäure	$C_7H_6O_4$	Protocatechusäure,
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	Gallussäure.

Es kann übrigens sein, dass dennoch im ersten Moment aus der Dijodsalicylsäure und der Bromprotocatechusäure nur isomere Verbindungen entstehen, diese aber durch die Einwirkung des Alkali's in einander übergehen.

Lautemann hält einen solchen Uebergang auch von der Oxysalicylsäure zur Carbohydrochinonsäure und von dem Hydrochinon zur Oxyphensäure für möglich**).

Ueber die Identität oder Verschiedenheit der Carbohydrochinonsäure sind die Meinungen noch nicht geeinigt.

*) Ann. d. Chem. **120**, 320.

) Ann. d. Chem. **120, 316.

Ich kann jedoch anführen, dass Carbohydrochinonsäure, die durch Schmelzen der Chinasäure mit Aetzkali*) gewonnen war, sich nach Reactionen, Schmelzpunkt und Krystallform in nichts von Protocatechusäure unterschied, zu deren Bereitung einmal Piperinsäure ein andermal Nelkenöl gedient hatte.

Es verlief ferner die Reaction des Jodwasserstoffs auf Protocatechusäure in zugeschmolzenem Rohr bei 140° unter Bildung desselben Productes, welches Gräbe**) aus der Carbohydrochinonsäure beim Erhitzen derselben mit Mineralsäuren erhalten hat.

Neben viel Kohlensäure war ein, durch Aether ausziehbares durch Destillation für sich rectificirbares, krystallinisch erstarrendes Oel von dem C- und H-gehalt, der der Formel $C_6H_6O_2$ entspricht, entstanden, welches nach Schmelpunkt und Eisenreaction ein Gemisch von Hydrochinon und Oxyphensäure gewesen sein musste.

0,2625 Grm. Substanz gaben 0,6276 Grm. Kohlensäure und 0,1323 Grm. Wasser.

	$C_6H_6O_2$	
C =	65,5	65,2
H =	5,5	5,6

XVII.

Ueber die Einwirkung von Brom und Jod auf phosphorige Säure.

Von

G. Gustavson.

(Bullet. de l'acad. d. scien. d. St. Pétersbourg t. XI.)

Wird trockenes Brom mit krystallisirter phosphoriger Säure in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, in dem Verhältniss von einem Molekül Brom (Br_2) auf ein Molekül phosphorige Säure (PH_3O_3), so erfolgt bei 100°, und sogar bei noch niedrigerer Temperatur, folgende Reaction: Die phosphorige

*) Vgl. Gräbe's Untersuchung. Ann. d. Chem. **138**, 203; dies. Journ. **100**, 442.

) Ann. d. Chem. **139, 145.

Säure bildet eine geschmolzene Schicht über dem Brom, und von der Oberfläche des letzteren beginnen Gasbläschen aufzusteigen, wobei sich die Bromschicht allmählich verringert. Nach einstündigem Erwärmen und öfterem Umschütteln des Rohres, wodurch die Reaction bedeutend beschleunigt wird, erhält man im Rohre zwei Schichten: die untere, sehr dickflüssige, ist gelb gefärbt; die obere, leichtbewegliche, hat die Farbe des Broms. Beim Oeffnen des Rohres verflüchtigt sich die obere, leichtbewegliche Schicht — sie besteht aus BrH; die untere dickflüssige Schicht ist in Wasser löslich, und besitzt alle Eigenschaften der Metaphosphorsäure. Da bei dieser Reaction keine anderen Producte auftreten, so glaube ich mit Bestimmtheit sie durch folgende Gleichung ausdrücken zu können:

$$PH_3O_3 + Br_2 = 2HBr + PHO_3.$$

Werden auf vier Moleküle phosphoriger Säure drei Moleküle Brom angewandt, so erfolgt die Reaction in ganz anderer Weise. Nachdem die Röhre nur kurze Zeit auf 100° erhitzt worden ist, verschwindet die Farbe des Broms vollständig und beim Erkalten bilden sich im Rohre drei Schichten: 1) die obere ist vollkommen durchsichtig und leichtbeweglich; 2) die mittlere ist weisslich-trübe und dickflüssig; 3) die untere Schicht besteht aus einer dicken, gelblich gefärbten Flüssigkeit

Bei näherer Untersuchung erwies sich die obere Schicht als aus verflüssigter BrH bestehend; die mittlere bestand hauptsächlich aus Phosphorsäure mit Spuren von HBr; die untere Schicht war dreifach Bromphosphor, welcher ebenfalls etwas Bromwasserstoffsäure enthielt. Die Bestimmung des Mengenverhältnisses der bei der Reaction sich bildenden Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und des Dreifachbromphosphor überzeugte mich, dass die Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken ist:

$$4PH_3O_3 + 3Br_2 = 3PH_3O_4 + 3HB + PBr_3.$$

Wenn man durch Umschütteln des Rohres die drei getrennten Schichten von HBr, PH_3O_4 und PBr_3 mischt, so vereinigen sich die HBr und der PBr_3 zu einer homogenen Flüssigkeit und die PH_3O_4 schwimmt oben auf. Da beim Oeffnen

des Rohres alle BrH entweicht, so lässt sich natürlich nicht mit Bestimmtheit erweisen, ob beim Vermischen der BrH und des PBr_3 eine chemische Verbindung entsteht oder nicht; aber wenn sich eine solche auch bildet, so kann sie doch nur unter starkem Druck bestehen.

Die Wirkung des Jods auf phosphorige Säure bietet bedeutende Abweichungen von der Wirkung des Broms auf diese Säure. In welchem Verhältniss Jod und phosphorige Säure auch angewandt sein mögen — in den Producten der Einwirkung lässt sich nie mit Bestimmtheit die Gegenwart von Metaphosphorsäure und Dreifachjodphosphor nachweisen. Wird auf zwei Moleküle phosphoriger Säure mehr als ein Molekül Jod angewandt, so bleibt nach 4- bis 5stündigem Erwärmen im Wasserbade immer noch ein Theil freien Jods übrig. Wenn man die Quantität des Jods fast auf die Hälfte verringert, so verschwindet alles Jod und in den Producten der Einwirkung lässt sich leicht die Gegenwart von Phosphorsäure, Zweifachjodphosphor und Jodphosphonium (PH_4J) nachweisen. Die letztere Verbindung findet sich zum Theil im oberen Ende der Röhre, in der ihr eigenen würfelförmigen Krystallform sublimirt vor, zum Theil krystallisirt sie aus der Flüssigkeit im unteren Ende der Röhre in schönen graugelben dendritischen Krystallen, welche mit röthlichen Krystallen von zweifach Jodphosphor untermischt sind. Die Bestimmung des Mengenverhältnisses des angewandten Jods zur gebildeten Jodwasserstoffsäure überzeugten mich, dass die hierbei stattfindende Reaction folgendermaassen ausgedrückt werden muss:

$$8PH_3O_3 + 5J = 6PH_3O_4 + 2HJ + PH_4J + PJ_2.$$

Diese Arbeit ist im Laboratorium der St. Petersburger Universität unter der Leitung des Herrn Prof. Mendelejeff ausgeführt.

XVIII.

Notizen.

1) Ueber den Stoffumsatz im thierischen Organismus hat Prof. Seegen (Anz. d. Wien. Akad.) eine Untersuchung ausgeführt, aus deren Ergebnissen er den Schluss zieht, *dass es ausser Nieren und Darm noch andere Abzugswege für den Stickstoff der umgesetzten Stickstoffgewebe giebt*, dass unter Bedingungen, die wir noch nicht kennen, aller umgesetzte Stickstoff durch Harn und Koth ausgeschieden wird, dass aber unter anderen Einflüssen ein Theil des umgesetzten Stickstoffes auf anderen Wegen, wahrscheinlich durch Haut und Lungen, austritt, *dass wir also nicht berechtigt sind, die Differenz zwischen Stickstoffeinfuhr durch Nahrung und Ausfuhr durch Koth und Harn als Maass für den An- oder Umsatz von Körperfleisch anzusehen.*

---

2) **Prüfung des Seidengarnes oder der Seidenzeuge auf Beimischung von Wolle.**

Von

Prof. Dr. Rudolf Wagner in Würzburg.

Bei der Prüfung des Seidengarnes und gewisser Seidenzeuge auf Beimischung von Schafwollfaser und Thierhaar lässt das Mikroskop oft gänzlich im Stiche, besonders wenn Seidengarn aus Florettseide oder gemischte Gewebe mit Seidengarnkette vorliegen, die mit Fancygarn, mit Kammwolle, Alpaka und Mohair durchschossen sind. Bei dem gleichen Verhalten der Seide und Wolle gegen die Theerfarbstoffe und gegen Alizarin ist auch die Farbeprobe, die zur Unterscheidung von Wolle und Baumwolle, Seide und Baumwolle, ja selbst von Baumwolle und Leinenfaser mit Erfolg angewendet wird, im vorliegenden Falle nicht zu benutzen.

In solchen Fällen wende ich folgendes Mittel an, das mit äusserst geringen Gewichtsmengen der zu prüfenden Gespinnstfasern, der Garne oder des Gewebes überraschend zuverlässige Resultate giebt. Es beruht darauf, dass Wollfaser,

sowohl die Schafwolle als auch das unter dem Namen Kaschmirwolle technisch verwendete wollige Flaumenhaar der Ziegen, ferner das Mohair, die Alpakawolle nnd die Vicognewolle — als Rohstoff, im versponnenen oder im verwebten Zustande — durch Kochen in reiner (völlig schwefelfreier) Kali- oder Natronlauge gelöst, eine Flüssigkeit geben, die Alkalisulfuret und Sulfhydrat enthält, welche Nitroprussidnatrium durch die bekannte prächtig violette Färbung anzeigt. Seide — Rohseide, gezwirnte Seide, entschälte Seide, Flockseide und gesponnene Florettseide — giebt, als schwefelfreie Substanz, beim Kochen mit Alkalilauge, eine Flüssigkeit, in welcher Nitroprussidnatriumlösung keine Veränderung hervorruft.

Nach diesem Verfahren gelingt es bei Anwendung eines Stückchens seidenen Gewebes von 0,5 Quadratcentimeter die Abwesenheit oder Gegenwart von Woll- oder Haarfaser nachzuweisen. Am besten ist es, den zu untersuchenden Stoff (wozu dem Gewichte nach 0,1 Grm. völlig ausreicht) durch Kochen mit etwa 5—10 C.C. Kalilauge zu lösen, die Lösung mit destillirtem Wasser bis auf 100 C.C. zu bringen und von dieser Flüssigkeit ungefähr 1 C.C. mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium zu prüfen. Tritt keine violette Färbung der Flüssigkeit ein, so weiss man sicher, dass keine Wolle der Seide beigemischt war. Behufs der Controle ist es anzurathen, der unverändert gebliebenen Flüssigkeit einige Tropfen einer vorräthig gehaltenen Wolllösung zuzusetzen, wo dann die violette Färbung sofort eintreten wird.

---

3) Als graphitartiges Bor

haben F. Wöhler und H. Sainte-Claire Deville (Compt. rend. t. 64, p. 19) eine Varietät dieses Körpers beschrieben, die in hexagonalen, blasskupferrothen Blättchen krystallisirt. Sie erhielten dieselbe einigemal bei der Bereitung von durchsichtigem Bor, aber stets nur in zu kleiner Menge, um sie einer genauen Prüfung unterwerfen zu können. Neuerdings haben sie gefunden, dass dieser Körper kein reines Bor, sondern eine bestimmte Verbindung von Bor und Aluminium ist.

Sie erzeugt sich dann, wenn man bei der Darstellung von krystallisirtem Bor aus Borsäure, oder aus amorphen Bor mit Aluminium, keine zu hohe und andauernde Hitze verwendet. Löst man dann das Aluminium in verdünnter Salzsäure, so bleibt er gemengt mit krystallisirtem Bor zurück, von dem man ihn durch Abschlämmen leicht trennen kann. Ausserdem bildet er sich, wenn man geschmolzenes Aluminium in den Dampf von Chlorbor bringt.

Dieses Boraluminium krystallisirt in sehr dünnen, hexagonalen, blasskupferfarbenen Blättchen, die vollständigen Metallglanz besitzen. Die Form gehört nach den Beobachtungen von Miller in Cambridge in das monoklinische System. Selbst die dünnsten Blättchen sind undurchsichtig. Es verbrennt beim Rothglühen, läuft aber wie Stahl blau an In Chlorgas erhitzt, verbrennt es mit starkem Glanze zu Chloraluminium und Chlorbor. Es löst sich langsam in heisser, concentrirter Salzsäure; auch in einer heissen Natronlauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung. In starker Salpetersäure löst es sich leicht.

Fällt man diese Lösung durch kohlensaures Ammoniak, so scheidet sich keine reine Thonerde, sondern ein basisch borsaures Salz aus. Aus diesem Niederschlage wurde bei der Analyse die Borsäure durch Behandlung mit Flusssäure und dann mit Schwefelsäure entfernt. Aus den Analysen berechnete sich die Formel $AlBo_2$.

	Gef.		Ber.	
Aluminium .	54,02	54,91	Al	55,46
Bor	45,98	45,09	Bo_2	44,54
	100,00	100,00		100,00

XIX.

Untersuchungen über die Ursache der Brüchigkeit der Knochen bei Rindvieh.

Von

Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Es ist bekannt, dass die Knochen bei einer eigenen, als Knochenbrüchigkeit bezeichneten Krankheit alle Elasticität verlieren, und so spröde und brüchig werden, dass sie oft bei der geringsten Bewegung des Thieres brechen. Das Auftreten dieser Krankheit, die mir am bezeichnendsten mit Knochensprödigkeit bezeichnet erscheint, in einzelnen Bezirken Böhmens während der letzten futterarmen Jahre, gab mir Gelegenheit, Knochen von an genannter Krankheit zu Grunde gegangenen Rindern mir zu verschaffen, um sie einer chemischen Untersuchung unterziehen zu können. Es erschien mir diess interessant, weil man über die Ursachen der Sprödigkeit der Knochen bei Rindern einer mir mit der Natur des spröden Knochen unverträglich erscheinenden Ansicht ganz allgemein huldigt.

Die Untersuchungsobjecte, welche ich benützte, waren zwei Schienbeinknochen. Unter dem Mikroskope untersucht, zeigte sich kein Unterschied von den gesunden Knochen. Sonst zeichneten sich diese Knochen aber durch *ungemeine Sprödigkeit* aus.

Um eine möglichst mittlere Probe zu erhalten, wurden mittelst einer Säge, etwa 3 Zoll unterhalb der Kniescheibe, ringförmig Einschnitte gemacht und zwar so tief, dass das Mark noch von einer dünnen Hülle umgeben blieb. Das Sägen musste langsam und mit geringer Kraftanwendung geschehen, um ein feines Pulver zu erhalten, denn bei einem nur etwas grösseren Drucke erhielt man wegen der ungemein grossen Sprödigkeit der Knochen lauter flache, schiefrige Bruchtheile.

Untersuchungs-Resultate.

Schienbein vom kranken Thiere No. I *):

	im natürlichen Zustande	im wasserfreien Zustande
Wasser	12,247	—
Mineralstoffe	59,724	68,060
Organische Stoffe . .	28,029	31,940
	100,000	100,000

Eine eingehende Analyse ergab in 100 Gewichtstheilen:

Wasser	12,247	—
Phosphorsauren Kalk ($3CaO.PO_5$) . .	49,989	56,965
Phosphorsaure Magnesia ($3MgO.PO_5$) .	1,229	1,400
Kohlensauren Kalk, Kohlensaure Magnesia	8,506	9,694
Stickstoffhaltige organische Substanz, Fett	28,029	31,941
	100,000	100,000

Stickstoffsbestimmungen wurden 4 vorgenommen; es ergab sich in 100 Gewichtstheilen Stickstoff:

	ungetrocknet
I.	2,557
II.	2,582
III.	2,781
IV.	2,582

Die lufttrockenen Knochen enthielten demnach 2,625 p.C. Stickstoff, was einem Stickstoffgehalte von 2,982 in den wasserfreien Knochen entspricht. Fluor wurde keines nachgewiesen.

Schienbein vom kranken Thier Nr. II (nach eigener Analyse) 100 Gewichtstheile enthielten:

	im natürlichen Zustande	wasserfrei	
Wasser	5,856	—	
Organische Substanz .	29,142	30,954	
Mineralstoffe . . .	65,002	69,046	
	100,000	100,000	
Wasser		5,856	—
Phosphorsaure Kalkerde		55,028	58,450
Phosphorsaure Magnesia		1,343	1,423
	Latus	62,227	59,873

*) Analysirt von Herrn Belohoubek.

Transport	62,227	59,873
Kohlensaure Kalkerde	7,507	7,975
Kohlensaure Magnesia	0,870	0,924
Stickstoffhaltige organische Stoffe . . .	27,276	28,973
Fett	1,866	1,971
Alkalisalze und Verlust	0,254	0,284
	100,000	100,000

100 Gewichtstheile der lufttrockenen Knochen enthielten Stickstoff:

I. Probe 2,660
II. „ 2,600
III. „ 2,660

Demnach im Mittel ein Stickstoffgehalt von 2,640 in den lufttrockenen und von 2,871 in den wasserfreien Knochen. Fluor wurde keines nachgewiesen.

Es erscheint nun weiter vorerst nöthig, uns die Zusammensetzung der Knochen von gesunden Rindern zu versinnlichen, um sie dann mit jener der vorbemerkten Knochen von knochenkranken Thieren vergleichen zu können. Bei dem Mangel an solchen vollständigen Analysen mussten erst dieselben durchgeführt werden. Sie finden sich nebst den Analysen der kranken Knochen in folgender Zusammenstellung:

Es enthielten 100 Gewichtstheile im wasserfreien Zustande:

	Spröde Knochen		Gesunde Knochen			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Kranke Knochen		Schienbeinknochen eines Rindes	Knochen vom Rinde	Knochen vom Rinde	Schienbeinknochen eines 4½jährigen Ochsen
Phosphorsaure Kalkerde .	56,965	58,450	58,252	54,991	55,461	55,886
Phosphorsaure Magnesia .	1,400	1,423	Spur	0,401	Spur	1,011
Kohlensaure Kalkerde .	9,694	7,975	10,100	9,909	8,427	5,033
Kohlensaure Magnesia .		0,924	0,865			1,273
Organische stickstoffhaltige Substanz *) . . .	29,958	28,973	30,219	33,615	36,112	35,797
Fett	1,983	1,971	0,501	0,501		0,124
Alkalisalze und Verlust .	—	0,284	0,063	0,583	—	0,876
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
*) Mit Stickstoff . . .	2,982	2,871	?	4,091	5,400	4,073

Die Mittheilung und Begründung der eingeschlagenen Untersuchungsmethode so wie den Nachweis, dass der bei Knochenanalysen als *„freier Kalk"* angeführte Kalk in den ursprünglichen Knochen als kohlensaurer Kalk vorhanden und dass man bei der Bestimmung der organischen Substanz fehlerhaft vorgegangen war, behalte ich mir für einen anderen Ort vor.

Was nun die zu machenden Folgerungen aus den obigen Analysen der spröden und gesunden Knochen anbelangt, so tritt schon in dem Verhältniss der organischen Bestandtheile der Knochen eine Verschiedenheit hervor, denn es enthielten 100 Gewichtstheile:

	Spröde Knochen		Gesunde Knochen			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Organische Stoffe .	31,941	30,944	30,720	34,116	36,112	35,921
Mineralstoffe . . .	68,059	69,056	69,280	65,884	63,888	64,079

Das Verhältniss der organischen Substanz zur unorganischen ist im Mittel:

bei den spröden Knochen 31,442 : 68,585
bei den gesunden „ 34,217 : 65,783.

Die spröden Knochen enthielten demnach, ganz entgegengesetzt der allgemein herrschenden Ansicht, durchaus nicht weniger, sondern sogar etwas mehr an mineralischen Stoffen, als die gesunden.

Wenn auch immerhin der Gehalt an organischen Stoffen in den spröden Knochen nicht viel geringer ist, als der in den gesunden, so zeigt sich doch ein um so bedeutenderer Unterschied in dem Stickstoffgehalte.

Es enthielten 100 Gewichtstheile:

	Spröde Knochen		Gesunde Knochen		
	I.	II.	IV.	V.	VI.
Stickstoff .	2,982	2,871	4,191	5,400	4,073

Und somit der mittlere Stickstoffgehalt:

der spröden Knochen 2,926
der gesunden Knochen 4,554

Der Unterschied in dem Stickstoffgehalte der spröden und gesunden Knochen ist ersichtlich, also in der That ein sehr bedeutender. Ob bei den kranken Knochen, die von an-

deren Chemikern untersucht wurden, diess auch der Fall war, ist nicht bekannt, da mit Ausnahme einer Analyse, welche Grouven mittheilt*), nie eine Stickstoffbestimmung vorgenommen wurde. Und doch ist ohne Zweifel gerade die Bestimmung von diesem Stoffe, von der allergrössten Wichtigkeit, um über die Ursache der Knochensprödigkeit zu entscheiden.

Nimmt man den Stickstoffgehalt des Leims aus Rindsknochen gewonnen nach Fremy mit 17,9 p.C. an, so würden nach dem gefundenen Stickstoff enthalten:

die spröden Knochen 16,346 Leim gebende Substanz
die gesunden „ 25,441 „ „ „

Nach Abzug von Fett beträgt aber die organische Substanz im Mittel:

bei den spröden Knochen 27,487
bei den gesunden „ 32,968.

Berechnet man demnach aus dem gefundenen Stickstoffgehalte die leimgebende Substanz in den spröden Knochen, so erhält man natürlich einen viel geringeren Gehalt an dieser als in den gesunden, wobei aber zu beachten ist, dass, wie ersichtlich, die Menge der leimgebenden Substanz bei den gesunden Knochen berechnet aus dem gefundenen Stickstoffgehalte auch nicht mit der Menge derselben, die sich ergiebt, wenn man von dem durch Verbrennung gefundenen Gesammtgehalt an organischen Stoffen den Fettgehalt in Abzug bringt, welchen Rest man als die Menge der leimgebenden Substanz anzusehen pflegt, übereinstimmt, wenn auch viel besser als bei den spröden Knochen.

Nach obigem Stickstoffgehalte der Leim gebenden Substanz würden enthalten 100 Gewichtstheile der organischen Substanz nach Abzug von Fett:

bei den spröden Knochen 10,644 Stickstoff,
bei den gesunden „ 13,813 „

Zur Ergänzung dieser Betrachtungen muss noch beigefügt werden, dass sowohl auf Glutin wie auch das stickstoffärmere Chondrin direct mit Essigsäure, Alaun und Queck-

*) I. Bericht aus Salzmünde S. 212.

silberchlorid geprüft wurde. Ich erhielt in der Leimlösung, bereitet aus gesunden Knochen, mit Gerbsäure einen sehr starken Niederschlag, desgleichen mit Quecksilberchlorid, aber keinen Niedersehlag mit Essigsäure und Alaun. In der Leimlösung, bereitet aus einer gleichen Menge spröder Knochen hingegen mit Gerbsäure und Quecksilberchlorid einen viel geringeren Niederschlag, mit Alaun und Essigsäure keinen.

Während die Leimlösung aus den gesunden Knochen sehr schleimig war, und ein kaum wägbarer Rückstand an organischer Substanz blieb, war die Leimlösung aus den spröden Knochen sichtlich weniger schleimig und es blieb ein ungleich grösserer Rückstand an organischer Substanz.

Die Thatsache, dass die spröden Knochen viel weniger Stickstoff als die gesunden enthalten, kann nun durch zweierlei Ursachen erklärt werden. Entweder enthalten die spröden Knochen weniger Glutin gebende Substanz oder eine stickstoffärmere Substanz als Glutin. Die Bildung solcher Substanzen erscheint bei einem krankhaften Process immerhin möglich. So ist es nachgewiesen, dass in den Knochen noch vor Ablagerung der mineralischen Substanzen, also im Fötusalter, ferner bei gewissen krankhaften Processen, eine andere Leim gebende Substanz, Chondrogen sich bildet, die nur 14,47 p.C. Stickstoff enthält und den Knorpelleim (Chondrin) liefert.

Nach den mitgetheilten Untersuchungsresultaten erscheint es aber am wahrscheinlichsten, dass die spröden Knochen weniger Glutin gebende Substanz enthalten, als die gesunden.

Da nun die den normalen Knochen eigenthümliche Elasticität eben auf einem gewissen Gehalte an Leim gebender Substanz beruht und ein geringerer Gehalt derselben bei den vorliegenden spröden Knochen direct und indirect nachgewiesen wurde, so dürfte wohl eine Sprödigkeit von Knochen zunächst in einem Mangel an Leim gebender Substanz und nicht, wie man diess allgemein annimmt, in einem Mangel an phosphorsaurem und kohlensaurem Kalke zu suchen sein.

Wenn dem entgegen die anderweitigen Analysen von an sogenannter Knochenbrüchigkeit zu Grunde gegangenen Thieren einen Mangel an Knochenerde nachweisen, so müssen

wir uns da vorerst die Frage stellen, ob die betreffenden Thiere auch in der That der Knochenbrüchigkeit erlegen sind und nicht etwa anderen Knochenkrankheiten, wie Knochenerweichung oder Beinfras, wo allerdings ein Schwinden der Knochenerdsalze eintritt.

Schlossberger fand in einem solchen erweichten Knochen nur 28 p.C. an Knochenerde, wo der Gehalt bei normalen Knochen wohl das doppelte beträgt. Noch deutlicher sieht man diess an einer Analyse, welche von der Versuchsstation „Dahme" geliefert wurde, sie bezog sich auf den Beckenknochen einer an Knochenerweichung zu Grunde gegangenen Kuh.

In 100 Theilen trockenen kranken Knochens waren enthalten:

Flüssiges Fett	49,5
Leimsubstanz	26,8
Phosphorsaurer Kalk	20,2
Kohlensaurer Kalk	3,4
Andere Mineralsubstanzen . .	0,1
	100,0

Das ganze Gewebe zeigte sich porös und locker, die kleinen Hohlräume und Kanäle waren stark erweitert und so mit flüssigem Oel angefüllt, dass dasselbe beim Trocknen kleiner Stückchen zum Theile ausfloss. Die äussere Rinde war noch ziemlich fest, die Knochenmasse im Innern aber bröcklich und zum Theil schon zusammenhanglos, wobei ich an die mitgetheilten Eigenschaften des von mir untersuchten spröden Knochen erinnern muss, woraus sich wohl deutlich ergiebt, dass nicht nur in chemischer Beziehung, sondern auch schon in den Structurverhältnissen der erweichten und spröden Knochen ein bedeutender Unterschied herrscht.

Es muss ferner hervorgehoben werden, dass Weber, v. Bibra, Lehmann und Gohren geneigt sind, anzunehmen, dass in kranken Knochen (an welcher Krankheit!) die Phosphorsäure an die Kalkerde nach der Formel $8CaO,3PO_5$ gebunden sei. Ich fand hingegen, dass in den untersuchten spröden Knochen die Phosphorsäure an Kalkerde nach der Formel $3CaO,PO_5$ gebunden ist, also wie in den normalen Knochen, denn nach dieser Formel stimmt der gefundene

Phosphorsäure- und Kalkgehalt so vollkommen, wie er nicht wohl besser stimmen kann.

Knochen No. I.

Es wurde Phosphorsäure gefunden	25,714
Es sollte nach der gefundenen Kalkmenge nach der Formel $3CaO,PO_5$ dieselbe betragen	26,093
Unterschied	0,379

Knochen No. II.

Es wurde Phosphorsäure gefunden	26,925
Es sollte nach der gefundenen Kalkmenge nach der Formel $3CaO,PO_5$ dieselbe betragen	26,649
Unterschied	0,276

Vergleicht man den Fettgehalt der untersuchten spröden Knochen (1,983 p.C.), so ist dieser verschwindend gering gegen den Fettgehalt des erweichten Knochens, der in Dahme untersucht wurde, 49,5 p.C. betragend. Diese abnorme Fettbildung scheint charakteristisch für die Knochenweiche zu sein.

Fassen wir nun die mitgetheilten Thatsachen und die daran geknüpften Schlüsse nochmals in Kürze zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Der Hauptunterschied zwischen spröden und gesunden Knochen liegt, was die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile anbelangt, in einem viel geringern Stickstoffgehalte bei den spröden Knochen, und die Ursache der Sprödigkeit der Knochen scheint in einem Mangel an Glutin gebender Substanz zu liegen. Dass man allgemein die Ursache in einem Mangel an Kalksalzen sucht, hat wohl darin seine Begründung, dass man Knochensprödigkeit mit anderen Knochenkrankheiten verwechselte, bei denen allerdings ein Mangel an diesen Salzen eintritt.

2) Die phosphorsaure Kalkerde ist nach demselben Verhältniss wie bei gesunden Knochen zusammengesetzt.

3) Nach diesen Untersuchungen ist man wohl sehr im Irrthum, wenn man durch phosphorsäurereiche Nährmittel, z. B. gradezu Knochenmehl, den Mangel in dem Gehalte an Knochenerde (phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde) in den Knochen des Thieres wieder auszugleichen sucht. Gerade proteïnreiche Nährstoffe wären angezeigter, wenn überhaupt

noch keine Desorganisation eingetreten ist, wo dann wohl jedes Mittel schon zu spät sein dürfte, überhaupt gutes Futter in entsprechender Menge, denn nur der Mangel an diesem ist ohne Zweifel die veranlassende Ursache dieser Knochenkrankheit.

XX.

Ueber den Bitterstoff des Hopfens und die Mittel denselben zu beseitigen.

Von

Johann Carl Leuchs in Nürnberg.

Bereits vor 47 Jahren*) habe ich durch Versuche nachgewiesen, dass der Bitterstoff der isländischen Flechte zerstört wird:

1) durch *längeres Stehen* des Absudes derselben und namentlich, wenn derselbe schimmelt;

2) durch Ablöschen *glühender Kohlen* oder *glühenden Eisens* in demselben.

Es schien mir nützlich, diese Versuche in Hinsicht des Bitterstoffes des Hopfens zu wiederholen, und zugleich die *Ursache der Entbitterung* auszumitteln. Bis jetzt liegen über denselben keine andern Beobachtungen vor, als die ebenfalls von mir gemachten, dass

1) die *Weingährung nicht verzögert***), (die Hopfendolden befördern und erregen sie);

2) dass in einer Traubenzuckerlösung, deren Gährung durch Hopfendolden eingeleitet wurde, der bittere Geschmack verschwindet, wenn sie in *Essiggährung übergeht****). Desgleichen bei Zugabe von *Mandelkleie*.

Der Bitterstoff des Hopfens löst sich nur schwer in kaltem, leichter in *kochendem Wasser*, woran wohl der Umstand schuld ist, dass er stets in Begleitung von Harz vorkommt, besonders

*) Leuchs, Handb. f. Fabrikanten. Nbg. (1819). Bd. 5, S. 192.

**) Leuchs, Weinkunde. 1. Aufl. 1828, 5. Aufl. 1863, S. 190.

***) Leuchs, Portfolio. Nbg. 1860. S. 61.

im Blüthenstaub. Das Harz ist übrigens in reinem Zustand nicht bitter.

Viermaliges Auskochen entfernte aus den zertheilten Dolden allen Bitterstoff*) Neunmaliges Uebergiessen mit kaltem Wasser liess aber immer noch etwas zurück, namentlich in den zusammenhängenden Blättchen. (Auch der Hopfen, welcher in der Brauerei gedient hat, enthält noch eine beträchtliche Menge bitterer Theile.)

Der bittere Absud wurde nun nachstehenden Einwirkungen unterworfen.

Holzkohle, frisch geglühte, aber erkaltet. Sie entbittert ihn erst nach einigen Tagen.

Glühendes Eisen, in ihm abgelöscht, entbittert ihn sehr schnell. *Glühende Holzkohle* schneller als erkaltete, aber weniger schnell als Eisen.

Mandelmilch, Mandelkleie entbittert nach mehreren Tagen. Schütteln mit *fettem Oel* wirkte nicht, ein Beweis, dass nicht den fetten Theilen der Mandeln die Wirkung zuzuschreiben ist.

Gewöhnlicher Essig machte den Bitterstoff nach einigen Tagen verschwinden.

Weinsteinsäure (wie sie im Handel vorkommt) ebenfalls. Sie entfärbte zugleich.

Citronensaft wirkte wie Essig, jedoch etwas langsamer.

Weingeist zog viel farbige Theile aus, entbitterte aber nicht. (Ueber Braunbierhefe färbte er sich dunkelbraun.)

Hopfenabsud allein verlor bei längerem Stehen an der Luft (bei 10—15° R.) den bittern Geschmack und bedeckte sich zugleich mit einem dünnen Anflug von Kahn (Schimmel).

Die Beobachtung, dass der bittere Geschmack des Hopfens während des Ueberganges weingeistiger Flüssigkeiten in Essig verschwindet, musste, da hierbei eine bedeutende Bindung von Sauerstoff stattfindet, zu dem Schluss führen, *dass die Ursache der Entbitterung in Sauerstoffentziehung (Entoxydi-*

*) Die geschmacklosen Blättchen erregten in Traubenzuckerlösung aber doch Weingährung, was von mir früher gemachte Beobachtung von der gährungserregenden durch Siedhitze (80°) nicht zerstört werdende Eigenschaft des Faserstoffs bestätigt (Portfolio S. 60).

nag) liege. Es empfohlen sich daher zu weiteren Versuchen *sauerstoffende Körper*, namentlich

1) *Schweflige Säure* oder deren Salze, z. B. *unterschwefligsaures Natron.* (Erstere bildete Schwefelsäure, die mit Kreide gesättigt wurde.)

2) *Aldehyd* oder besser eine dasselbe entstehen machende Mischung von *Essigsäure*, *Weingeist* und *Wasser.*

3) *Ameisensäure* oder *ameisensaure Salze.*

In der That zerstörten all diese Körper den bittern Stoff des Hopfens und hierdurch ist nicht nur die Richtigkeit obiger Annahmen erwiesen, sondern auch die Wirksamkeit der oben als entbitternd befundenen Einwirkungen erklärt, denn sowohl bei längerem Stehen des Aufgusses oder Absudes muss in Folge statt findender Gährung oder Zersetzung Sauerstoffbindung stattfinden, als bei Ablöschen glühenden Eisens. Ebenso bei gewöhnlichem Essig, der stets noch Theile enthält, die in Essigsäure übergehen, also Sauerstoff binden; bei Citronensaft, der ebenfalls in mit Wasser verdünntem Zustand gährt.

Ein auf diese Beobachtungen gegründetes, sehr einfaches Verfahren, Braunbierhefe zu entbittern, behalte ich einer spätern Mittheilung vor.

XXI.

Analyse alterthümlicher Bronzeobjecte aus der Sammlung des böhmischen Museums.

Von

F. Stolba in Prag.

Der Mischung nach gehören die analysirten Bronzen in eine der drei folgenden Gruppen.

Gruppe I besteht im Wesentlichen aus Kupfer und Zinn, denen sich unwesentliche Antheile anderer Stoffe anschliessen, welche in den Bestandtheilen ursprünglich vorhanden waren.

Gruppe II enthält neben Kupfer und Zinn auch noch Blei als wesentlichen Bestandtheil.

Gruppe III enthält neben Kupfer allein, oder neben Kupfer und Blei, oder neben Kupfer, Zinn und Blei auch Zink als wesentlichen Bestandtheil.

Zur Gruppe I gehört die antike Bronze, zur Gruppe II jene aus dem Zeitalter der Merovinger, zur Gruppe III jene einer noch späteren Zeit, der letzten des Heidenthums in Böhmen *).

Die Mehrzahl der von mir analysirten Objecte findet sich genau beschrieben und abgebildet in dem Werke des Prof. Wocel: Die Urzeit Böhmens 1. Hälfte, wesshalb ich auf dasselbe verweisen muss. Nur so viel kann hier bemerkt werden, dass die Mehrzahl der untersuchten Objecte sehr gefällige Formen besass und bezüglich der Ausführung auf eine sehr weit fortgeschrittene Kunstfertigkeit in jener fernen Zeit hinweist, selbst in dem Grade, dass man jetzt mit unseren Hilfsmitteln einzelne Objecte nicht vollendeter und geschmackvoller liefern könnte. Mit einer einzigen Ausnahme, wo ich nur Feilspäne in die Hände bekam, wurden nur solche Proben analysirt, die ich selbst von dem betreffenden Gegenstande mit der Laubsäge abgeschnitten und auch mechanisch aufs Beste gereinigt hatte.

Bei Anwendung von Feilspänen kann man sicher sein, dass an denselben Eisenbestandtheile haften, auch können bei Anwendung bereits in Gebrauch gewesener Feilen sehr leicht fremde Metalle hinzukommen.

In der beiliegenden Tabelle finden sich die Resultate der Analysen zusammengestellt, des Vergleiches wegen habe ich die von anderen Chemikern erhaltenen Resultate der Untersuchung ähnlicher Objecte beigesellt.

*) Diese Mischung wurde vom Prof. Wocel in seinen „Archäologischen Parallelen" (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1853) zuerst aufgestellt und wird seitdem durch neue Funde und Erfahrungen immer mehr bestätigt.

Object und Fundort	Kupfer	Zinn	Blei	Eisen	Schwefel	Silber	Summa
1. *Paalstab mit zwei Oehren von Sobenic* (unicum) . .	94,50	4,69	—	0,14	Spur	0,65	99,98
2. *Paalstab mit einer Handhabe von Sobenic*	94,62	4,3	—	0,4	Spur	0,65	99,97
Paalstab von Jicinoves (analys. v. Havránek)	94,70	4,70	—	0,26	0,17	Arsen 0,14	—
Paalstab von Duban (Havránek)	92,40	5,20	—	0,42	0,33	Arsen 1,39	—
3. *Ring von Jinec*	90,04	8,57	0,45	0,37	Spur	—	99,43
Ring von Jinec (analys. v. Görgey) .	92,72	6,44	—	0,84	—	—	—
4. *Schwert von Roztok* . .	88,06	11,21	—	0,3	0,64	—	100,21
Dolch aus Dänemark (analys. v. Berzelius)	88,02	11,98	—	—	—	—	—
Schwert aus Dänemark (analys. v. Berzelius)	88,75	11,25	—	—	—	—	—
5. *Ring von Svobodné dvory*	91,80	7,73	—	Spur	Spur	—	99,53
Celt von Gresse in Frankreich (analys. v. Fresenius)	91,99	6,73	0,69	0,28	—	Nickel 0,31	—
Schwert von Jinec (analys. v. Liebig). .	92,9	6,7	—	0,2	—	—	—
6. *Schwert von Zvolenoves Feilspäne*	88,74	8,37	1,48	1,07	0,34	—	100,00
Celt von Irland (analys. v. Phillips) .	90,68	7,43	1,28	—	—	—	—
7. *Ring von Tesenov* . . .	86,02	11,51	2,36	0,21	Spur	—	100,10
Celt von Irland (analys. v. Phillips) .	83,61	10,79	3,20	—	—	—	—
Ring von Meklenburg (analys. v. Santen) .	89,44	6,32	4,24	—	—	—	—
8. *Ring von Tuban*	72,49	10,55	36,61	0,35	Spur	—	100,00
Nadel von Molzen in Hannover (analys. v. Bodemann)	83,93	6,38	9,69	—	—	—	—
Schnalle von Lucy in Frankreich (analys. v. Girardin)	69,32	20,78	9,90	—	—	—	—

Object und Fundort	Kupfer	Zinn	Blei	Eisen	Schwefel	Silber	Sum
9. *Ring aus einem Grabe unter Okor*	83,64	10,66	5,47	0,23	Spur	—	100
Beschlag von einem Gefässe aus Meklenburg (analys. v. Santen) .	83,60	10,80	5,60	—	—	—	—
10. *Bronze von einem zerbrochenen Gefäss. Fundort?*	90,05	9,56	—	0,39	Spur	—	100
Ring von Raetzlingen in Hannover (anal. v. Bodemann)	89,97	9,61	0,42	—	—	—	—

Wie die vorliegenden Analysen nachweisen, gehören die von mir untersuchten Bronzeobjecte den ersten 2 Gruppen an, da dieselben kein Zink enthalten.

Ich werde binnen Kurzem diese Tabelle vervollständigen können, da einige Analysen noch nicht abgeschlossen sind.

Methode der Analyse.

Wo möglich, wurde zur Analyse eine Quantität von 2 bis 3 Grm. verwendet.

Das Metallstück wurde im Kolben oder einem bedeckten Becherglase mit mässig verdünnter Salpetersäure im Sandbade behandelt und diese Einwirkung einige Stunden länger, als zur vollständigen Zersetzung erforderlich, fortgesetzt, um das abgeschiedene Zinnoxyd vom Kupferoxyde vollständig zu scheiden.

Die verdünnte Flüssigkeit wurde in einen 250 C.C. fassenden Kolben filtrirt, das Zinnoxyd ausgesüsst, getrocknet und seiner Quantität nach bestimmt. Ein Theil desselben wurde auf seine Reinheit geprüft, um, wenn nöthig, an gewogenen Mengen des Restes kleine Mengen fremder Stoffe bestimmen zu können. Das Filtrat wurde mit Wasser bis zur 250 C.C. Marke nachgefüllt, und in *gemessenen Antheilen* zu den einzelnen Bestimmungen verwendet.

Bestimmung des Kupfers.

Ich bediente mich der Fällung des Kupfers im metallischen Zustande, weil sie, nach Fresenius ausgeführt, die genauesten Resultate liefert.

Zu dem Behufe werden 50 C.C. des Filtrats in einer Porcellanschale unter Zusatz einer genügenden Menge reiner Schwefelsäure so weit eingedampft, dass sich Dämpfe von Schwefelsäure zu bilden beginnen, um die Salpetersäure auszutreiben. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und von etwa zurückbleibendem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt. Das Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale gesammelt und das Kupfer mit reinem Zink ausgefällt in metallischem Zustande gewogen.

Kommt dabei Silber vor, so wird dasselbe neben dem Kupfer metallisch gefällt und die entsprechende Menge desselben später in Abzug gebracht. Das abfiltrirte schwefelsaure Bleioxyd kann zur quantitativen Bestimmung des Metalls dienen, doch ziehe ich die folgende Methode vor.

Bestimmung des Silbers, Bleis und Eisens.

Diese lässt sich zugleich ausführen und verwende ich hiezu 100 C.C.

Etwa vorhandenes Silber wird mit sehr verdünnter Salzsäure (wegen des Bleies) als Chlorid gefällt, und dieses dem Gewichte nach bestimmt.

Das Filtrat — eventuell die ursprüngliche Lösung — wird mit Ammoniak versetzt und einige Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen. Es fällt sich hierbei ein Gemenge von Bleioxyd-, Eisenoxyd- und etwas Kupferoxyd-Hydrat. Nach mässigem Aussüssen mit ammoniakalischem Wasser wird es in der genügenden Menge Salpetersäure gelöst, und nochmals mit Ammoniak gefällt, wodurch man alles Kupfer in Lösung erhält.

Der getrocknete Niederschlag wird sorgfältig vom Filter abgelöst, dieses im gewogenen Porcellantiegel bei möglichst niedriger Temperatur und unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure verascht, das Abgelöste zugefügt, geglüht und gewogen.

Man erhält so das Gewicht von Bleioxyd + Eisenoxyd.

Das gewogene Oxydgemenge wird mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung digerirt — in einen Kolben abgespült und mittelst Zink reducirt. Das Eisen bestimmt man mittelst titrirtem Chamaeleon, berechnet auf Oxyd, zieht vom Oxydgemenge ab und erfährt so das Gewicht des Bleioxydes.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Hiezu verwendet man 50 C.C. und fällt mittelst salpetersaurem Baryt. Bei sehr genauen Bestimmungen muss man den Niederschlag wegen seines Gehaltes an salpetersaurem Baryt mit essigsaurem Kupferoxyd und Essigsäure auskochen.

Die meiste Bronze enthält *kleine* Mengen von Nickel als zufälligen Bestandtheil, so dass eine genaue Bestimmung dieses Metalls für die Archaeologen ohne Bedeutung ist.

Sehr wichtig ist jedoch, dort, wo es in merklicher Menge vorhanden ist, die Bestimmung des Zinkes.

Ist dieses Metall vorhanden, so ist es am besten die Bestimmung des etwa vorhandenen Bleies mit jener des Kupfers, wie angegeben, zu verbinden, und 100 C.C. zur Bestimmung des Zinkes, Eisens, Silbers (eventuell Nickels) zu verwenden.

Man versetzt die 100 C.C. Flüssigkeit mit etwas Salzsäure, erhitzt sie in einem Kolben zum Kochen und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoffgas ein, bis zur Zerstörung der Salpetersäure. Man lässt endlich, während man noch Schwefelwasserstoffgas einleitet, erkalten, filtrirt das Schwefelkupfer ab, und hat im Filtrate Ziuk, Nickel, Eisen, welche Metalle in bekannter Art bestimmt und geschieden werden. Die Fällung des Kupfers als Sulfid bei Siedhitze bezweckt nicht allein eine bessere Scheidung von den anderen Metallen, sondern sie liefert auch das Sulfid in einer Form, wo es sich nicht so leicht oxydirt wie das kalt gefällte.

Untersuchung eines in einem heidnischen Grabhügel gefundenen Eisenringes.

Vor etwa einem Jahre wurde in einem heiduischen Grabhügel bei Teplitz ein theilweise sehr wohl erhaltener Eisen-

ring aufgefunden, und mir zur Untersuchung übergeben, um die *Art* des Eisens festzustellen.

Der Ring besteht aus einem 4 Mm. dicken Eisendrahte, der an zwei Enden Knöpfe bildet, die sich berühren. Die Rundung ist länglich oval, die grösste äussere Weite beträgt 70 Mm., die kleinste 63 Mm.; das Gewicht sehr nahe 20,7 Grm.

Die chemisch-physikalische Untersuchung ergab als Bestandtheil des Ringes Schmiedeeisen von schön fasriger Structur und lässt die egal bleibende Rundung darauf schliessen, dass der Draht durch ein Zieheisen gezogen wurde.

Merkwürdig ist der Umstand, dass der grössere Theil des Eisenringes vollkommen erhalten war. Als ich der Ursache nachforschte, ergab sich als Grund ein dünnes Häutchen von magnetischem Eisenoxyduloxyd.

Es lässt sich nicht sicher stellen, ob dieses Eisenoxyduloxyd, welches sich bekanntlich beim Glühen des Eisens bei Luftzutritt bildet, absichtlich zum Schutze des Eisenringes vor dem Rosten erzeugt war, in welchem Falle man schon damals ein sehr wirksames Mittel wider das Rosten gekannt hätte, oder ob es nur Zufall gewesen und endlich ob der Ring den Verbrennungsprocess der Leiche durchgemacht und dabei natürlich mit oxydirt wurde.

Sehr interessant bleibt es jedoch, dass der Ring über ein Jahrtausend in einem überraschend guten Zustande verblieb durch ein Mittel, welches erst in *neuester* Zeit aufkommt, da man Eisengegenstände, welche vor dem Rosten geschützt werden sollen, auf künstliche Art mit einer Rinde von Eisenoxyduloxyd überzieht.

Das Object fällt allem Anscheine nach in die Zeit der Slaven.

XXII.

Zur Bestimmung der Stickstoffkohle im Spodium.

Von

Franz Stolba in Prag.

Die beste Methode, den Stickstoffkohlen-Gehalt im Spodium zu bestimmen, beruht bekanntlich auf deren Abscheidung und Wägung; und es wird von derselben sehr häufig Gebrauch gemacht. Unangenehm und sehr zeitraubend ist jedoch hiebei der Umstand, dass man bei diesem Verfahren gezwungen ist, die Stickstoffkohle auf gewogenen Trockenfiltern zu sammeln und bis zum constant bleibenden Gewicht zu trocknen.

Da ich sehr häufig in die Lage komme, verschiedene Spodium-Analysen ausführen zu müssen, wurde von mir eine Abänderung des obigen Verfahrens versucht, welche es nicht nothwendig macht, gewogene Trockenfilter anwenden zu müssen, in Folge dessen viel rascher ausführbar ist und wie vergleichende Resultate gelehrt haben, ebenso genaue Resultate liefert, als die ursprüngliche Methode.

Das neuere Verfahren besteht nun im Folgenden: Je nachdem mehr oder weniger Stickstoffkohle vorhanden sein dürfte, worauf schon das äussere Ansehen der Probe hindeutet, werden 2 — 4 Grm. der feinzertheilten Probe bis zur vollständigen Lösung des Phosphates mit Salzsäure gekocht. Die abgeschiedene Stickstoffkohle wird sodann auf einem kleinen und glatten ungewogenen Filter sorgfältig gesammelt, vollständig ausgesüsst und hiebei schliesslich darauf hingewirkt, dass das Unlösliche in der Spitze des Filters sich anhäufe.

Nach beendigtem Abtropfen wird das Filter sorgfältig ausgebreitet und zunächst in mässiger Wärme getrocknet. Zum raschen Trocknen dient in diesem und in ähnlichen Fällen eine etwa einen Zoll dicke und sechs Zoll lange quadratische Platte von Gusseisen. Man erwärmt dieselbe mittelst einer entsprechenden Wärmequelle, bedeckt mit einer dünnen

Schicht Filtrirpapiers und legt das vorsichtig ausgebreitete Filter obenauf.

Das Trocknen geht auf diese Weise ungemein rasch vor sich, und kann diese Art zu trocknen auch bei anderen ähnlichen Gelegenheiten die besten Dienste leisten.

Nachdem Filter und Inhalt gehörig getrocknet sind, löst man die Stickstoffkohle mittelst einer Messerklinge vorsichtig und möglichst vollständig ab, und sammelt dieselbe in einem tarirten Platintiegel. In diesem wird die Stickstoffkohle bei 120° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet, dann verbrannt und die zurückbleibenden Silicate gewogen.

Auf diese Weise hat man das Verhältniss ermittelt, in welchem im gegebenen Falle die reine Stickstoffkohle zu den Silicaten (Sand, Thon etc.) steht; denn zieht man von dem Gesammtgewichte das Gewicht der erhaltenen Silicate ab, so ergiebt sich jenes der reinen Stickstoffkohle.

Es handelt sich nur noch um die Ermittelung der Quantität der am Filter zurückgebliebenen Stickstoffkohle und der Silicate.

Es ist einleuchtend, dass man zur Bestimmung des am Filter haftenden Silicats, dasselbe nur zu veraschen, den Rückstand zu wägen und nach Abzug der Filterasche in Rechnung zu bringen braucht, um das Gesammtgewicht der Silicate kennen zu lernen.

Um aber auch das Gewicht der am Filter haftenden Stickstoffkohle bestimmen zu können, gehe ich von der Voraussetzung aus: „dass das Verhältniss der Gewichte von reiner Stickstoffkohle und Silicat, die man im Platintiegel sammelte, jenem der entsprechenden am Filter gebliebenen Substanzen gleiche."

Hievon ausgehend lässt sich nun die Menge der am Filter gebliebenen Stickstoffkohle mittelst einer Proportion leicht ermitteln, wie sich am besten an einem Beispiele ergiebt.

2 Grm. Spodium ergaben nach entsprechender Behandlung 0,342 Grm. des bei 120° C. getrockneten Gemenges von Stickstoffkohle und Silicat. Dieses Gemenge hinterliess nach dem Veraschen 0,190 Grm. Silicat; also enthielt es auf 0,152 Grm. Stickstoffkohle 0,190 Grm. Silicat. Das veraschte

Filter hinterliess nach Abzug von 0,003 Grm. Filterasche 0,005 Grm. Silicat.

Es verhält sich nun 0,190 Grm. Silicat zu 0,152 Grm. Stickstoffkohle, gleich wie 0,005 Grm. Silicat zu x Stickstoffkohle, d. h.

$0{,}190 : 0{,}152 = 0{,}005 : x$ und hieraus folgt

$$x = \frac{0{,}152 \times 0{,}005}{0{,}190} = 0{,}004 \text{ Grm. Stickstoffkohle.}$$

Es wurde demnach im Ganzen gefunden:

$0{,}190 + 0{,}005 = 0{,}195$ Grm. Silicat und

$0{,}152 + 0{,}004 = 0{,}156$ Grm. Stickstoffkohle, und diess macht in Procenten:

Stickstoffkohle 7,8 p.C. (genau wie bei Anwendung von Trockenfiltern bei einem Gegenversuche).

Silicate 9,75 p.C.

Bezüglich der praktischen Ausführung muss noch hinzugefügt werden, dass es am besten ist, nach dem Abwägen des nach der Verbrennung der Stickstoffkohle rückständigen Silicates, das Filter auf dem entsprechenden Platintiegeldeckel zu verascheu, da sich alsdann die wenigen Mgrm. Mehrgewicht sehr rasch ermitteln lassen.

Es handelt sich nur noch um eine Besprechung der obenerwähnten Voraussetzung, welche dem hier beschriebenen Verfahren zu Grunde liegt. Trifft die Annahme der Gleichheit des Verhältnisses zwischen den entsprechenden Antheilen auch in der That ein?

Um diese Frage beantworten zu können, genügt es, Analysen nach der von mir *soeben beschriebenen* Methode und dann nach der *gewöhnlichen* anzustellen und die gewonnenen Resultate *zu vergleichen*, und man wird so übereinstimmende Zahlen erhalten, dass sich ergiebt, diese Annahme komme der Wahrheit jedenfalls sehr nahe.

Man sollte zwar meinen, dass der schwerere Sand, Thon etc. tiefer in das Filter eindringen, mit der Stickstoffkohle ungleichmässig gemengt seien u. dgl.; allein dieser Umstand wird wieder dadurch ausgeglichen, dass das Filter zuerst mit der Stickstoffkohle in Berührung gelangt und dass diese am

selben hartnäckiger haftet. Zudem handelt es sich schliesslich um so kleine Zahlen, dass man auch im Falle sehr merklicher Differenzen in der Mischung keinen sehr bedeutenden Fehler begehen kann, da man aus dem *Grösseren* aufs *Kleinere* schliesst.

Um diese Methode auch dort mit Erfolg anwenden zu können, wo man es entweder mit einem ganz reinen Spodium zu thun hat, oder mit einem solchen, welches sehr wenig Silicate enthält, muss man beim Auflösen etwas Quarzmehl von gleicher Feinheit hinzufügen.

Auf die Beschaffenheit des Spodiums weiset übrigens, wenn es in Stückchen vorkommt, schon das blosse Ansehen, wenn es staubförmig ist, ein rasch ausführbarer Versuch oder die mikroskopische Prüfung hin.

Bei Anwendung von reinem Spodium, welches keine in Salzsäure unlöslichen Mineralstoffe enthält, kann man eine ungewogene Menge von Quarzmehl zusetzen, etwa 0,2 bis 0,3 Grm. und verfährt dann, wie bereits beschrieben worden, indem man hiebei die angegebenen Vorsichtsmassregeln beachtet.

Bei einem an Mineralstoffen armen Spodium muss man gewogene Mengen von Quarzmehl anwenden und hierauf sorgfältig in Rechnung, respective Abzug, bringen.

Es ist dieser Zusatz von Quarzmehl in diesem Falle deswegen besonders angezeigt, weil es ja immer genauer ist, aus einer merklichen Menge Silicats eine kleine Menge Stickstoffkohle zu berechnen als umgekehrt; auch ist es einleuchtend, dass, wenn am Filter nur kaum wägbare Mengen von Silicaten haften geblieben sind, man die Menge der Stickstoffkohle nur ungenau zu berechnen im Stande wäre.

Es ist bereits angegeben worden, dass das eben beschriebene Verfahren sehr übereinstimmende Resultate liefert, wenn man nur die angegebenen Vorsichtsmassregeln befolgt und mit Sorgfalt arbeitet. Auch der Zeitgewinn ist ein sehr bedeutender und es genügen, wenn Alles früher gehörig vorbereitet worden, zwei bis drei Stunden zu einer solchen Bestimmung.

Selbstverständlich lässt sich ein *ähnliches Bestimmungs-Verfahren* auch in *einigen anderen analogen Fällen* mit Vortheil anwenden.

XXIII.

Die quantitative Bestimmung des Bleis durch Fällung der Bleisalze mit Zink.

Von

Franz Stolba in Prag.

Die Reduction gewisser Metalle aus ihren Salzen durch Zink oder Cadmium auf nassem Wege bietet bekanntlich oft ein vortreffliches Mittel, die Quantität des betreffenden Metalles auf eine ebenso einfache als genaue Art bestimmen zu können.

Diess gab Veranlassung, in dieser Beziehung auch mit Bleisalzen Versuche anzustellen, obgleich wegen der so bedeutenden Oxydirbarkeit des Bleies zu erwarten stand, dass hier manche Schwierigkeit eintreten dürfte, die anderswo nicht vorkömmt.

Es wurden Versuche mit den verschiedensten löslichen und unlöslichen Bleisalzen und zwar in folgender Art angestellt.

Die betreffende Verbindung, welche selbstverständlich bei der Reduction ausser dem Metalle weiter nichts Unlösliches abscheiden darf, wurde in einem Platinschälchen mit einer genügenden Menge Wasser und etwas reiner Salzsäure versetzt, ein glattes Stückchen reinen Zinkes zugesetzt und im Wasserbade erwärmt.

Als solches diente einfach ein emailirter gusseiserner Topf, worin Wasser im Kochen erhalten wurde, und welcher mit einer passend gewählten Filtrirschale bedeckt war. Auf die Platinschale wurde ein Uhrglas gelegt.

Die Reduction des Bleisalzes beginnt sehr bald und das Zinkstück überzieht sich mit einem Bleimantel, der sich durch sanftes Drehen mittelst eines feinen Glasstäbchens leicht ablösen lässt.

Ein Theil des Bleies setzt sich am Boden und den Seitenwänden des Gefässes ab.

Um die Reduction zu befördern wird zum Ersatz der verbrauchten Salzsäure zeitweilig frische zugefügt, wozu man sich eines Glasröhrchens bedienen kann.

Die vollendete Abscheidung des Bleies verräth sich endlich daran, dass das vom Bleimantel abgelöste Zink längere Zeit blank bleibt. Jetzt wird die Platinschale aus dem Wasserbade gehoben, auf eine Glasplatte gestellt und etwas abkühlen gelassen. Gleichzeitig wird die Uhrschale abgenommen, nachdem selbe mittelst kalten Wassers in die Schale abgespritzt wurde.

Bleibt auch während des Erkaltens das Zink blank, so schreitet man zu einem Tüpfelversuch, indem man einen Tropfen der oberen klaren Flüssigkeit auf mit Schwefelwasserstoffwasser befeuchtetes Papier bringt, und beobachtet, ob keine Farbenveränderung eintritt.

Deutet auch dieser Versuch die vollendete Reduction an, so wird noch grösserer Sicherheit wegen etwa 1 C.C. der klaren Flüssigkeit in eine die gleiche Menge gesättigtes Schwefelwasserstoff-Wasser haltende Probirröhre gegossen, wobei ebenfalls nicht die geringste Braunfärbung eintreten darf.

Trat eine solche ein, so wurde der Inhalt der Eprouvette mit etwas Salzsäure bis zur gänzlichen Zersetzung des Schwefelbleies gekocht, das klare Filtrat dem Inhalte des Platinschälchens zugefügt und nochmals mit Zink digerirt, bis der gewünschte Zweck erreicht war. Alsdann wird das Zink mit einer Pinzette gefasst, von etwa anhaftendem Blei mittelst eines feinen Eisendrahtes oder Pinselchens befreit, und die Flüssigkeit vom Bodensatze vorsichtig abgegossen, was leichter als bei anderen Metallen gelingt, ohne dass Theilchen des Bleies folgen.

Der erhaltene Bleischwamm muss nun gehörig ausgesüsst werden. Diese nothwendige Aussüssung schliesst aber zwei Fehlerquellen ein. Einerseits kann leicht eine kleine Menge Blei vom Waschwasser aufgelöst werden, wodurch man Verlust erleiden würde, anderer Seits kann aber das zurückbleibende schwammige Metall bei unvollständiger Aus-

süssung leicht etwas Zinksalz zurückhalten, was wiederum ein zu hohes Resultat herbeiführt.

Es kommt demnach Alles darauf an, das Metall mit einem solchen Waschwasser gehörig auszusüssen, welches während der Einwirkung kein Blei löst. Diess hat anfänglich viele Schwierigkeiten, da sich hierzu destillirtes Wasser selbst dann nicht gebrauchen lässt, wenn es vorher gut ausgekocht und bei Luftabschluss erkaltet war, denn beim Auswaschen löste sich etwas Blei, wie die Braunfärbung der abgegossenen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Wasser deutlich nachwies.

Der gewünschte Zweck wurde jedoch vollkommen erreicht, als man zum Aussüssen klares frisches oder auch etwas abgestandenes Brunnenwasser zu verwenden suchte. Es ist zweckmässig, dasselbe vorher mit etwas Rothholztinctur und dann so lange mit Normalschwefelsäure zu versetzen, bis die an der rothen Färbung der Flüssigkeit kenntliche alkalische Reaction verschwindet, wobei die Flüssigkeit gelb wird. Diese Vorbereitung des Brunnenwassers ist namentlich dort räthlich, wo selbes ansehnliche Mengen kohlensaurer Salze enthält, welche aus den fast neutralen Zinksalzen, die bei der Reduction der Bleiverbindungen entstehen, basische Zinksalze niederschlagen, und somit einen Fehler herbeiführen könnten

Dieses vorbereitete Brunnenwasser wird in die Platinschale eingefüllt, nach dem Absetzen der etwa aufgewirbelten Bleitheilchen abgegossen, sogleich frisches nachgefüllt u. s. w. und diess im Ganzen etwa 5 — 6mal ohne Unterbrechung wiederholt, was erfahrungsgemäss zum vollständigen Aussüssen vollkommen ausreicht. Bei dem Umstande, dass das Brunnenwasser sehr vollständig abgegossen werden kann, übt die kleine Menge der im Brunnenwasser befindlichen fixen und demnach hier zurückbleibenden Stoffe auf die nachherige Bestimmung des Metalles keinen nachweisbaren Einfluss aus.

Der gewaschene Bleischwamm wird zunächst in demselben Wasserbade getrocknet, was ungemein rasch von Statten geht. Man bemerkt jedoch hierbei am Ansehen der Probe, dass sich dieselbe stark oxydirt.

Diese stattfindende Oxydation macht es nicht möglich, das Gewicht des Metalles durch einfache Wägung zu be-

stimmen, weil demselben wechselnde Mengen von Oxyd und Oxydhydrat beigemengt sind.

Liesse sich jedoch in dem Gemenge von Blei und Bleioxyd das Letztere seiner Menge nach leicht und genau bestimmen, so wäre hiemit natürlich der gewünschte Zweck erreicht. Eine ebenso bequeme als genaue Methode, welche dieses erlangen lässt, liegt in der alkalimetrischen Bestimmung desselben nach Fr. Mohr vor (siehe dessen Titrirmethode, 2. Aufl. pag. 103). Bei dieser wird das Bleioxyd in gemessener Normalsalpetersäure gelöst und so lange mit ebenfalls gemessenem normalkohlensauren Natron zurückgegangen, bis eben eine bleibende Trübung von kohlensaurem Bleioxyd eintritt, worauf man die verbrauchte Menge normalkohlensauren Natrons von den C.C. der Normalsalpetersäure in Abzug bringt, und die restirenden C.C. Normalsalpetersäure mit der Zahl 0,11146 multiplicirt, um die Menge des Bleioxydes zu erhalten.

Ich erhielt bei der Prüfung dieser Methode, wobei die Entstehung einer Trübung den Indicator abgiebt, die befriedigendsten Resultate.

Nur weiche ich insofern ab, als ich statt des normalkohlensauren Natrons Normalnatron verwende, da dasselbe ohnehin immer etwas Kohlensäure anzieht, und wende ferner so enge Büretten an, dass noch 0,02 C.C. abgelesen werden können. Diess ist desshalb nothwendig, weil zu folge des hohen Factors schon 0,05 C.C. Normalsalpetersäure 0,005573 Grm. Bleioxyds entsprechen, es demnach sehr auf gutes Ablesen ankömmt. Man kann übrigens bei Anwendung gewöhnlicher Büretten $\frac{1}{5}$ Normalflüssigkeiten anwenden, da auch bei solchen die Endreaction ausserordentlich deutlich ist.

Die quantitative Bestimmung des Bleies gestaltet sich nun wie folgt.

Das Platinschälchen enthält neben Blei kleinere Mengen von Bleioxyd und Bleioxydhydrat. Dieses Letztere verliert aber bekanntlich bei etwa 150° C. sein Wasser und wenn demnach das Platinschälchen einige Zeit auf 150 — 200° C. erhitzt wird, so hat man ein Gemenge von Blei und Bleioxyd vor sich, dessen Gewicht sich durch Wägung ergiebt.

Alsdann füllt man die Platinschale so weit mit destillirtem Wasser, als das Blei an die Seitenwände reicht, fügt etwa 2—4 C.C. Normalsalpetersäure zu, rührt mittelst eines Glasstäbchens um und reibt den Bleischwamm vorsichtig, um zu sehen, ob alles Oxyd gelöst worden.

Erscheint das Blei blank, was in etwa 2—3 Minuten der Fall ist, so giesst man die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas ab, wäscht mit Wasser nach und geht mit gleichwerthigem Aetznatron zurück bis zum Eintritt der Trübung.

Aus der Menge der verbrauchten Normalsäure berechnet man am *einfachsten die Menge Sauerstoff* durch Multiplication mit der Zahl 0,008, und zieht die so gefundene Menge von dem Gesammtgewichte des trockenen Rückstandes ab, denn derselbe besteht aus Blei und Bleioxyd, enthält demnach neben Blei nur Sauerstoff, dessen Quantität man nunmehr kennt. Welche Resultate nach dieser Methode erzielt werden können, zeigt die Zusammenstellung am Schlusse dieser Abhandlung.

Da man inzwischen bei diesen Bestimmungen schliesslich zur Massanalyse seine Zuflucht nehmen muss, so empfiehlt sich das Verfahren dort nicht, wo die Verbindung durch kohlensaures Ammoniak vollständig zerlegt werden kann, da man hier nach der Methode von Mohr dasselbe Resultate früher und bequemer erhält.

Es lassen sich jedoch sehr viele Bleisalze, bei denen das beschriebene Verfahren mit Vortheil anwendbar ist, mittelst kohlensaurem Ammoniak nicht zersetzen, und es ist desshalb die vorhergehende Reduction des Metalles hier von besonderem Vortheil.

Uebrigens ist einleuchtend, dass sich in dem erhaltenen Gemenge von Blei und Bleioxyd das Metall noch anders bestimmen lässt.

So kann man den noch nassen gewaschenen Bleischwamm in Normalsalpetersäure unter Erwärmen lösen, welche Auflösung bei dieser Verdünnung sehr rasch von Statten geht, und die erhaltene Lösung des Nitrats durch Eindampfen mit Schwefelsäure etc. in reines Sulfat verwandeln.

Auch lässt sich aus der erhaltenen Nitratlösung das Bleioxyd durch kohlen- oder oxalsaures Ammoniak fällen und theils gewichts- theils maassanalytisch bestimmen.

Diese vorbereitende Reduction des Bleies mittelst Zink bietet demnach, weil sehr oft anwendbar, ein Mittel dar, die Analyse vieler Bleisalze auf eine einfache und genaue Art ausführen zu können, so können z. B. viele organische Bleisalze in dieser Art analysirt werden, wodurch man die Verbrennung umgeht u. s. w.

Es wäre nunmehr nur bezüglich des zu verwendenden Zinkes Einiges zu bemerken. Sollte man sich kein Zink verschaffen können, welches in Säuren ohne Rückstand löslich ist, so müsste man zur Reduction gewogene Mengen dieses Metalles verwenden, das ungelöste Zink abermals wägen und für die gelöste Menge des Metalls die entsprechende Menge unlöslichen Rückstandes in Rechnung ziehen.

Dieser unlösliche Antheil wird durch einige besondere Versuche an etwa 5 Grm. des Metalls durch Behandeln mit *Salzsäure* genau so ermittelt wie hier beschrieben wurde, er besteht der Hauptmasse nach aus Blei mit Spuren anderer Metalle und unbedeutenden Mengen von *Kohlensplittern*.

Ich arbeitete theils mit chemisch reinem (selbst bereitetem) Metall, theils mit einem Zinke, welches per 1000 3 Theile Unlösliches zurückliess, die erhaltenen Resultate waren in beiden Fällen gleich befriedigend.

Mit Cadmium wurden bisher keine Versuche angestellt, doch dürfte dasselbe wenn nicht noch bessere ebenso gute Resultate liefern.

In der nachfolgenden Zusammenstellung führe ich zur Beurtheilung der zu erzielenden Genauigkeit mehrere Resultate an, das Acquivalent des Bleis setze ich mit Stass = 103,46, N = 14,04, S = 16,037, Cl = 35,46.

Gewicht des analysirten Bleisalzes	Gewicht des Gemenges von Blei und Bleioxyd	Verbrauchte Normal-salpetersäure	Daraus berechneter Sauerstoff	Resultat	
				Fund Grm.	Theorie Grm.
	Grm.	C.C.	Grm.	Blei in Grm.	
1. *Bleichlorid* 0,562 Grm.	0,4275	1,11	0,00888	0,4186	0,4185
2. *Bleichlorid* 0,011 Grm.	0,0112	0,28	0,00224	0,0089	0,0082
3. *Bleichlorid* 0,100 Grm.	0,078	0,4	0,0032	0,0748	0,07447
4. *Bleichlorid* 0,500 Grm.	0,379	0,78	0,00624	0,3727	0,3723
5. *Bleichlorid* 0,500 Grm.	0,378	0,6	0,0048	0,3732	0,3723
6. *Bleichlorid* 0,500 Grm.	0,379	0,8	0,0064	0,3726	0,3723
7. *Salpetersaures Bleioxyd* 1 Grm.	0,6455	2,35	0,0188	0,6267	0,6251
8. *Salpetersaures Bleioxyd* 0,1595 Grm.	0,2915	0,46	0,00368	0,2878	0,2872
9. *Salpetersaures Bleioxyd* 1 Grm.	0,641	1,8	0,0144	0,6266	0,6251
10. *Schwefelsaures Bleioxyd* 0,500 Grm.	0,3495	1	0,008	0,3415	0,3414
11. *Schwefelsaures Bleioxyd* 0,100 Grm.	0,0706	0,33	0,00264	0,0679	0,06829

Prag, den 26. Mai 1867.

XXIV.

Bestimmung des Wassergehaltes krystallisirter Kieselfluorverbindungen.

Von

Franz Stolba in Prag.

Bei der Analyse gewässerter Kieselfluorverbindungen machte ich wiederholt von der folgenden Methode der Wasserbestimmung Gebrauch.

Eine entsprechende Menge gebrannter Magnesia wird in einem bedeckten Platintiegel bei der höchsten Hitze des Bunsen'schen Brenners geglüht, und der Tiegel nach dem Erkalten genau gewogen. Man lässt nun vorsichtig, um jedes Stäuben zu verhüten, *an der Wand des Tiegels* so viel warmes Wasser zu der Magnesia fliessen, dass ein dicker Brei entsteht. Hierauf fügt man die genau gewogene Kieselfluorverbindung zu, und rührt mittelst eines starken Platindrahtes so lange um, bis eine gleichförmige Masse entstanden ist. Es ist darauf zu sehen, dass die Kieselfluorverbindung gelöst werde, wesshalb man erforderlichen Falles noch etwas Wasser zufügt. Die am Platindrahte haftenden Theilchen der Masse werden an den Wandungen des Tiegels sorgfältig abgestrichen und der Inhalt des bedeckten Platintiegels vorsichtig getrocknet.

Diess geschieht der Art am zweckmässigsten, dass man den vorgreifenden Theil des Tiegeldeckels mittelst eines in gleicher Höhe stehenden Flämmchens erhitzt. Hierbei findet die Erwärmung von oben statt und der Tiegelinhalt trocknet von oben nach unten fortschreitend allmählich aus, ohne dass man den geringsten Verlust erleidet.

Der trockene Tiegelinhalt wird einer allmählich gesteigerten Hitze ausgesetzt, welche zuletzt so hoch wird, als es die Flamme zulässt, wobei die Anwendung eines thönernen oder eisernen Kamins die besten Dienste leistet.

Wägt man den erkalteten Tiegel, so bieten die vorliegenden Daten das Mittel zur Berechnung des Wassergehaltes.

Das Mehrgewicht des Tiegels, welches sich ergiebt, wenn man den Betrag des blos Magnesia haltenden Tiegels, von dem auch mit dem Kieselfluormetall beschickten geglühten abzieht, entspricht dem Gewicht des wasserfreien Kieselfluormetalles, und da man das Gewicht des analysirten wasserhaltenden Kieselfluormetalles kennt, ist der Wassergehalt der Verbindung bestimmt.

So wog z. B. ein mit Magnesia beschickter Platintiegel 20,7315 Grm. und es wurden 0,247 Grm. krystallisirtes Kieselfluorkupfer in der beschriebenen Art der Analyse unterzogen. Der geglühte Tiegel sammt Inhalt wog hierauf 20,8895 Grm., das Mehrgewicht betrug demnach 0,158 Grm. als das Gewicht des wasserfreien Kieselfluorkupfers. Demnach entfallen 0,089 Grm. auf den Wassergehalt, was in Procenten 36,00 p.C. ausmacht.

Dieser Wassergehalt stimmt mit dem durch Analyse ermittelten Kupfer- und Kieselfluor-Gehalt vollkommen überein. Drei andere Versuche ergaben den Wassergehalt zu:

35,85 p.C.
35,87 p.C.
35,91 p.C.

Bezüglich des Kieselfluorkupfers, auf welches ich in einer eigenen Abhandlung demnächst zurückkommen werde, muss noch bemerkt werden, dass ich *entgegen* den vorliegenden Angaben nur Krystalle erhalten konnte, deren Wassergehalt der Formel $CuFl,SiFl_2 + 6^1/_2HO$ genau entsprach.

Was das Verhältniss zwischen Magnesia und Kieselfluormetall anbelangt, so muss wenigstens doppelt so viel Magnesia genommen werden, als zur Zersetzung der Verbindung erforderlich ist. Wie schon der Augenschein lehrt, wird nämlich das Kieselfluormetal durch die Magnesia zersetzt, es entsteht Fluormagnesia, Kieselerde, und das entsprechende Metalloxydhydrat im Gemenge mit überschüssiger Magnesia, und nur wenn letztere im Ueberschusse vorhanden ist, fällt die Bestimmung genau aus. In dem speciell erwähnten Falle z. B. geben $CuFl,SiFl_2 + xAq. + (3+n)MgO = 3MgFl + CuO,HO + SiO_2 + nMgO$. Beim Glühen bleibt ein Gemenge von Fluormagnesia, Kupferoxyd, Magnesia und Kieselerde

zurück, welche letztere Stoffe vielleicht zum Theil Verbindungen eingehen.

Zufolge des stattfindenden chemischen Processes, wobei nur ein Austausch der Bestandtheile stattfindet, entspricht das Mehrgewicht des mit Magnesia beschickten Tiegels genau dem Gewichte des wasserfreien Kieselfluormetalls.

Nur in dem Falle, wenn das Kieselfluormetall bei der Zersetzung mit Magnesia und dem nachherigen Glühen eine andere Oxydationsstufe liefert oder liefern könnte als der Kieselfluorverbindung entspricht, z. B. Kieselfluoreisen, muss in dem geglühten gewogenen Tiegelinhalt das Oxyd in geeigneter Weise ermittelt und in Rechnung gezogen werden, so z. B. beim Kieselfluoreisen, indem man den Oxydulgehalt oder Oxydgehalt des mit Schwefelsäure behandelten Glührückstandes besonders ermittelt und in Rechnung zieht.

Die Bestimmungen mittelst Magnesia fallen nach meinen Erfahrungen äusserst befriedigend aus, und lassen in dieser Beziehung das gewöhnlich angewendete Bleioxyd weit hinter sich zurück.

In der That dürfte sich kaum ein anderer Stoff zu diesem Zwecke besser eignen, als die Magnesia, sie besitzt selbst vor dem in gleicher Art anwendbaren Aetzkalke manche Vorzüge. Wegen der Lockerheit der gewöhnlichen Magnesia muss man für die Analyse grösserer Mengen von Kieselfluormetall geräumige Tiegel anwenden.

Es ist selbstverständlich, dass man in gleicher Art auch Löslichkeitsbestimmungen etc. an wässerigen und geistigen Lösungen der Kieselfluormetalle ausführen kann, was ich ebenfalls wiederholt und mit dem besten Erfolge durchführte.

Prag, den 26. Mai 1867.

XXV.

Ueber einige Derivate von Benzoin.

Von

N. Zinin.

(Bullet. de l'acad. de scien. de St. Pétersbourg t. XI.)

Wenn man 1 Theil Benzoin mit etwas mehr als seinem anderthalbfachen Gewichte rauchender, ungefähr bei + 8° C. gesättigter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohre 7 bis 8 Stunden lang auf einer Temperatur von + 130° C. erhält, so wandelt es sich gänzlich in einen ölartigen auf der Säure schwimmenden Körper um, welcher auch beim Erkalten flüssig bleibt und im geschlossenen Rohre mit der Zeit nur allmählich, beim Oeffnen des Rohres aber sogleich zu einer blättrigen, gelblichen Masse gesteht. Schwächere Salzsäure bringt dieselbe Umwandlung hervor, bedarf aber dazu einer Temperatur von + 160 bis 170° C. und einer längeren Erhitzung. Mit schwächerer Säure erhielt ich zuweilen unter noch näher zu bestimmenden Bedingungen Körper anderer Art.

Beim Oeffnen des Rohres entweicht etwas salzsaures Gas, und die öl- oder butterartige Masse erfüllt sich mit Blasen; sie erstarrt endlich vollständig und nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen findet man, dass ihr Gewicht dem des angewendeten Benzoins gleichkommt.

Dieses Product lässt sich leicht in drei Körper trennen; der eine ist ein weisser, schuppiger, in Alkohol und Aether schwer löslicher Körper, welchen man beim Vermischen des Products mit Aether und Auswaschen damit, vollkommen weiss und rein erhält. Viel Aether darf man nicht anwenden, denn die Schuppen sind zwar nur wenig, aber doch etwas löslich darin. Mischt man die ätherische Lösung mit Alkohol, destillirt den Aether ab und lässt den Rückstand erkalten, so erhält man noch eine Portion Schuppen, welche sich in kaltem Alkohol nur sehr wenig und in noch viel geringerer Menge als in kaltem Aether lösen. Man kann auch das Product der Einwirkung der Salzsäure auf das Benzoin direct mit Alkohol behandeln, allein dann erhält man nicht

immer sogleich Schuppen von weisser Farbe, und wenn dieselben einmal gelblich gefärbt sind, so gelingt es nicht immer leicht, sie durch Umkrystallisiren farblos zu erhalten.

Im Ganzen erhält man von den Schuppen ungefähr 28 p.C. oder etwas weniger als den dritten Theil des angewendeten Benzoins.

Die nach der Abscheidung der Schuppen rückständigen alkoholischen und ätherischen Lösungen haben eine gelbe Farbe und geben nach der Entfernung eines Theiles des Alkohols oder Aethers Krystalle von Benzil, deren Menge etwas weniger als die der Schuppen, und zwar ungefähr 26 p.C. beträgt. Der gegen 40 p.C. des angewendeten Benzoins betragende Rest bildet ein dickes, gelbes Oel, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich ist und sich in allen Verhältnissen mit Aether mischt.

Der schuppige Körper, den ich *Lepiden* nennen will, ist in Wasser unlöslich; von kochendem 94 p.C. Alkohol erfordert ein Theil desselben 170 Th. zu seiner Auflösung, aber beim Abkühlen und Stehen dieser Flüssigkeit über Nacht scheidet sich fast alles Aufgelöste wieder aus, so dass höchstens noch ein Theil auf 1000 Th. in der Auflösung bleibt, welche durch Vermischen mit Wasser nur schwach getrübt wird, ohne etwas auszuscheiden. Ist der Körper einmal in der entsprechenden Quantität Alkohol aufgelöst, so kann man die Auflösung so weit einkochen, dass auf 1 Th. desselben nur 76 Th. Alkohol bleiben, und erst dann beginnt die Ausscheidung von Krystallen.

Von Aether bedarf ein Theil Lepiden bei der gewöhnlichen Temperatur, von 17° C. ungefähr, 52 Theile zur Auflösung. Durch Kochen damit wird die Auflösung befördert und die Menge des sich auflösenden vermehrt; denn 1 Theil Lepiden löst sich schnell schon in 38 Theil kochenden Aethers.

Von kochender, krystallisirender Essigsäure bedarf 1 Th. Lepiden gegen 28 Theile zur Auflösung, aus welcher sich beim Abkühlen und 24stündigem Stehen fast alles wieder ausscheidet und nur ungefähr 1 Th. auf 500 Th. gelöst bleibt. In Benzol löst es sich in grosser Menge, 1 Th. in 8 Th. bei der gewöhnlichen Temperatur, und besonders schnell beim

Erwärmen, wobei sich 1 Th. Lepiden in weniger als 2 Th. Benzol auflöst, während die Auflösung in Alkohol und Essigsäure nur langsam erfolgt.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Lepiden in flachen Nadeln, welche entweder federartig oder zu breiten Blättern an einander gewachsen sind; die kleinen Krystalle, welche bei schnellem Erkalten durch Umschütteln der Lösung erhalten werden, zeigen unter dem Mikroskope alle die Form langer, sechsseitiger Tafeln. Aus Essigsäure krystallisirt es ähnlich wie aus Alkohol, nur erscheinen die Blätter grösser und dünner.

Beim Erhitzen bis auf + 175° C. verändert sich das Lepiden nicht, fängt aber bei dieser Temperatur an zu schmelzen und verwandelt sich in eine farblose Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch zu einer strahlig-blättrigen Masse erstarrt. Wenn es beim Schmelzen überhitzt worden ist, so krystallisirt es beim Erkalten nicht und erhärtet nur langsam zu einer durchsichtigen, harzartigen Masse, welche mit der Zeit weiss und undurchsichtig wird. Bei 220° C. bildet das Lepiden schon Dämpfe und in kleinen Mengen (von 10 Grm.) kann man es überdestilliren, ohne dass es sich verändert; sowohl das überdestillirte, als auch das nur überhitzte sind beide ihren Eigenschaften zufolge unverändertes Lepiden.

Alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung auf das Lepiden; selbst wenn man es mit festem Aetzkali bis zum Kochen erhitzt, wobei das Aetzkali schmilzt, verändert es sich nicht in seinen Eigenschaften und nimmt nur eine gelbe Farbe an, welche es beim Umkrystallisiren behält.

Die Analyse hat für das Lepiden die Formel $C_{28}H_{20}O$ ergeben:

0,696 gaben 2,300 CO_2 und 0,348 H_2O entsprechend 90,12 p.C. C. und 5,55 p.C. H.

0,458 gaben 1,514 CO_2 und 0,231 H_2O folglich 90,15 p.C. C und 5,60 p.C. H.

	Ber.	Gef.	
C_{28}	90,32	90,12	90,15
H_{20}	5,37	5,55	5,60
O	—	—	—

Trotz seiner Unempfindlichkeit gegen Aetzkali ist das Lepiden sehr empfindlich gegen oxydirende Körper. Ein erstes Oxydationsproduct erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure bei der gewöhnlichen Temperatur, wobei man die Säure nicht stärker als von 1,3 sp. Gew. und in solcher Menge nehmen muss, dass sie ungefähr 2 Linien hoch über den Krystallen des Lepidens steht. Nach einiger Zeit sieht man, dass die Krystalle das Ansehen glänzender Schuppen verlieren, und, indem sie trübe und gelblich von Farbe werden, sich in feine mikroskopische Nadeln verwandeln; eine Entwickelung rother Dämpfe ist dabei nicht bemerkbar, die Säure färbt sich aber etwas gelb; Umschütteln befördert die Umwandlung. Das Gewicht des erhaltenen Productes ist dem des angewendeten Lepidens entweder gleich, oder es beträgt nur wenig mehr. Wenn man das Product aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt, so erhält man es vollkommen weiss.

Ein zweites Verfahren zur Darstellung desselben Productes, welches mehr geeignet ist für die Bereitung grösserer Mengen und kürzere Zeit erfordert, besteht in Folgendem: Man übergiesst einen Theil Lepiden mit 10 Theilen Essigsäure, erhitzt zum Kochen, wobei sich nicht alles Lepiden löst, und setzt der ziemlich flüssigen Masse ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 3 Th. krystallisirender Essigsäure zu*). Dabei findet eine Entwickelung rother Dämpfe und ein Aufwallen in der Flüssigkeit statt, und allmählich löst sich alles auf; setzt man nun noch etwas von der Säuremischung zu, so beginnt auf dem Boden des Gefässes die Ausscheidung grosser, nadelförmiger, schwach gelblicher Krystalle, und beim Erkalten erfüllt sich die ganze gelbgefärbte Flüssigkeit damit. Die Krystalle sind nicht leicht ganz weiss zu erhalten.

Bei vorsichtiger Einwirkung einer Auflösung von Chromsäure in Essigsäure auf eine heisse Lösung von Lepiden in

*) Die Anwendung der krystallisirenden Essigsäure als Verdünnungsmittel der Salpetersäure habe ich meinem Collegen Fritzsche entnommen, welcher damit bei seinen Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe gute Resultate erzielt hat.

Essigsäure, oder auf ein erhitztes Gemenge der beiden Körper, wobei man im letzten Falle mit dem Zusatze der Chromsäurelösung aufhören muss, sobald sich alles Lepiden gelöst hat, erhält man dieselben Nadeln; es gelingt aber nicht leicht, diese Operation vollkommen zu leiten, und gewöhnlich setzt man entweder zu viel oder zu wenig Chromsäure hinzu und erhält ein unreines Product.

In starker Salpetersäure löst sich das Lepiden und wandelt sich in einen eigenthümlichen Körper von harzartigem Ansehen um. Bei der Einwirkung einer grösseren Menge von Chromsäure auf Lepiden in Essigsäure (ungefähr 2 Th. Säure auf 1 Th. Lepiden) erhält man eine Auflösung, aus welcher sich beim Vermischen mit wenig Wasser behufs der Auflösung des ausgeschiedenen essigsauren Chromoxyds nichts ausscheidet; durch Zusetzen von mehr Wasser aber scheidet sich auch hier ein harziger Körper aus (ungefähr 6 Th. auf 10 Th. angewendetes Lepiden), welches sich leicht in Alkohol, Essigsäure und Aether löst, und aus den beiden letzten Lösungsmitteln in vierseitigen fast quadratischen Tafeln krystallisirt.

Der nadelförmige Körper ist in Wasser unlöslich und verhält sich gegen Aether fast ebenso; von kochendem 94 petg. Alkohol erfordert 1 Th. 200 Th. zur Auflösung, aus welcher sich beim Erkalten und hinreichend langem Stehen fast alles wieder ausscheidet und nur sehr wenig aufgelöst bleibt. In Essigsäure löst er sich etwas leichter als das Lepiden, 1 Th. in 22 Th., nach dem Erkalten scheidet sich aber mit der Zeit fast alles Aufgelöste wieder aus. Die Krystalle aus Essigsäure sind gewöhnlich grösser als die aus Alkohol, ihre Form ist aber dieselbe, und zwar vierseitige Prismen. In Benzol sind die Nadeln leicht löslich. Der Körper beginnt bei + 220° C. zu schmelzen und bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim sofortigen Erkalten zu einer krystallinischen Masse von unveränderten Eigenschaften erstarrt; wird er aber bis zum anfangenden Sieden erhitzt, so erstarrt er beim Erkalten zu einer gelben, harzartigen Masse, welche sich leicht in Aether und Alkohol löst. Beim Erkalten der kochenden alkoholischen oder beim Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man Krystalle, welche andere Eigenschaften besitzen

als die Nadeln. Beim Destilliren der Nadeln geht fast alles ohne Rückstand über, die letzten Portionen schwieriger als die ersten, und man erhält eine röthlichgelbe, harzartige Masse, welche sich leicht in kochendem Alkohol und Aether löst.

Der Analyse zufolge entspricht die Zusammensetzung der Nadeln der Formel $C_{28}H_{20}O_2$.

0,473 gaben 1,500 CO_2 und 0,230 H_2O entsprechend 86,48 p.C. C und 5,40 p.C. H.

0,460 gaben 1,460 CO_2 und 0,221 H_2O entsprechend 86,54 p.C. C und 5,33 p.C. H.

	Ber.	Gef.	
C_{28}	86,59	86,48	86,54
H_{20}	5,15	5,40	5,33
O_2	—	—	—

Der Körper ist also Oxylepiden. Die kochende Lösung dieses Körpers in Essigsäure färbt sich bei der Einwirkung von Zink nur schwach gelblich, und die ganze Quantität des aufgelösten Körpers verwandelt sich bald vollständig in Lepiden. Aus 100 Th. Oxylepidens erhält man 89 Th. Lepiden; Nebenproducte treten nicht auf.

Eine kochende alkoholische Kalilösung wirkt nur schwierig auf das Oxylepiden ein; kocht man aber 1 Th. Oxylepiden mit 16—20 Th. einer Lösung von 1 Th. Aetzkali in 10 Th. Alkohol bis ungefähr auf die Hälfte ein, so lösen sich alle Nadeln auf. Die bräunlichgelbe Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, und Wasser scheidet daraus einen krystallinischen Körper ab, welcher kein Oxylepiden mehr enthält.

Brom wirkt leicht auf das Lepiden ein. Uebergiesst man 1 Th. Lepiden mit 10 Th. Essigsäure, erhitzt zum Kochen und fügt nun in kleinen Mengen Brom hinzu, so löst sich nach einem hinreichenden Bromzusatze alles auf; setzt man noch etwas mehr Brom zu und nimmt das Gefäss vom Feuer, so erstarrt die noch sehr heisse Flüssigkeit augenblicklich gänzlich durch sich ausscheidende, flache, nadelförmige Krystalle.

Bringt man diese auf ein Filter und wäscht sie mit kaltem, Alkohol aus, so erhält man ein vollkommen weisses Product und zwar von 10 Th. Lepiden 13 Th. oder sogar etwas mehr.

Dieses Product ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol (1 Th. in 410 Th. 94 pctg. Alkohols). Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirt es in dünnen und schmalen langen Tafeln, welche zuweilen strahlenförmig zu Bündeln verwachsen sind.

Die Lösung des Körpers in kochender Essigsäure, wovon 1 Th. 66 Th. bedarf, erfüllt sich beim Erkalten gänzlich mit dünnen und schmalen glänzenden Blättchen, welche in ihrem Ansehen an die Benzoësäure erinnern und lose in der Flüssigkeit aufgestapelt sind, so dass nach dem Umschütteln ihre Menge sehr viel geringer erscheint als vorher.

In Aether löst sich der Körper zwar in nicht grosser Menge (1 Th. in 50 Th. kochenden Aethers), aber schnell, und beim Erkalten scheidet sich fast nichts aus; beim freiwilligen Verdampfen der ätherischen Lösung krystallisirt er in sehr dünnen, zuweilen gewundenen und gekrümmten Blättchen.

Beim Erhitzen fängt der Körper bei + 190° C. an zu schmelzen, wobei er ein wenig gelb wird; beim Erkalten erstarrt er entweder zu einer krystallinischen oder zu einer harzartigen Masse, je nach dem er nur bis zum Schmelzen erhitzt oder überhitzt worden war.

Der Analyse zufolge wird die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $C_{28}H_{18}Br_2O$ ausgedrückt.

0,370 gaben 0,860 CO_2 und 0,120 H_2O entsprechend 63,38 p.C. C und 3,60 H.

0,460 gaben 0,324 BrAg entsprechend 30 p.C. Br.

	Ber.	Gef.
C_{28}	63,39	63,38
H_{18}	3,39	3,60
Br_2	30,18	30,00
O	—	—

Der Körper ist also dibromirtes Lepiden. Gegen Salpetersäure verhält es sich vollkommen wie das Lepiden und giebt ein nadelförmiges Product, welches sowohl im äusseren Ansehen, als auch hinsichtlich seiner Löslichkeit dem Oxylepiden sehr nahe kommt.

Mit Fünffach-Chlorphosphor bildet das Lepiden bei schwachem Erwärmen eine röthliche Flüssigkeit, welche nach dem Auswaschen mit Wasser fest wird, sich leicht in Alkohol

und Aether löst und aus diesen Auflösungen sich in dünnen, langen Nadeln ausscheidet. Dieses Product konnte ich vorläufig keiner weiteren Untersuchung unterwerfen, weil mir die ganze dargestellte Menge zufällig verloren ging.

Mit dem dritten, ein gelbes dickflüssiges Oel bildenden Producte der Einwirkung der Salzsäure auf Benzoin bin ich bis jetzt noch zu keinem Resultate gelangt. Es versteht sich von selbst, dass ohne Untersuchung dieses Productes sich keine Gleichung als Ausdruck der Reaction bei der Umsetzung des Benzoins geben lässt; wenn man aber die Mengen der gebildeten Körper berücksichtigt, so ergiebt sich jedenfalls, dass bei der Bildung des Lepidens und Benzils aus dem Benzoin gleichzeitig ein Oxydations- und ein Desoxydationsprocess vor sich geht, oder ein Process der Wegnahme von Sauerstoff und Wasserstoff, und zwar von letzterem eines Moleküls mehr als der ausgetretene Sauerstoff zur Wasserbildung bedarf. Mir scheint die Verdoppelung der Benzoingruppe im Lepiden und die grosse Beständigkeit des letzteren nicht ohne Interesse zu sein.

XXVI.

Ueber das Verhalten des Toluols gegen Brom.

Von

F. Beilstein.

(Bullet. de l'acad. d. scien. d. St. Pétersbourg t. XI.)

Wie bereits früher mitgetheilt *), zeigt das Toluol ein sehr verschiedenes Verhalten gegen *Chlor*, je nachdem man es in der Kälte oder in der Hitze der Wirkung dieses Gases aussetzt. Das *gechlorte Toluol* $C_6H_4Cl(CH_3)$ wird nur unter bestimmten Verhältnissen rein erhalten. Viel einfacher scheint die Wirkung des *Broms* auf *Toluol* zu verlaufen. Es wird hier leicht reines *Bromtoluol* **) gewonnen. Das dem *Chlorbenzyl* $C_6H_5(CH_2Cl)$ entsprechende *Brombenzyl* $C_6H_5(CH_2Br)$ ist bis

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 332.

) Fittig und Glinzer, Ann. d. Chem. u. Pharm. **136, 301; Kekulé, daselbst **137**, 184 und 192.

jetzt nicht aus Toluol erhalten worden *). Es lag die Vermuthung nahe, dass sich die beiden Isomeren C_7H_7Br unter verschiedenen Verhältnissen aus *Toluol* würden darstellen lassen. Diese Vermuthung wird bestätigt durch die Beobachtung Fittig's **), dass sich bei der Behandlung des *Bromtoluols* mit Natrium, neben dem flüssigen *Ditolyl* $C_{14}H_{14}$, stets etwas von dem isomeren, krystallisirten *Dibenzyl* bildet. Es beweist diess zur Genüge, dass sich beim Behandeln des Toluols mit Brom, neben Bromtoluol, immer auch etwas Brombenzyl bildet. Es war daher vorauszusehen, dass bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol sich leicht Brombenzyl würde darstellen lassen. Ich habe diesen Versuch ausgeführt und dabei in der That die Bildung von Brombenzyl beobachtet. Indessen ist die Reaction weit davon entfernt, jene Schärfe der Resultate zu zeigen, die man bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol wahrnimmt. Trotz vielfacher Abänderung des Versuches lässt sich bei der Darstellung des Brombenzyls die Bildung einer grösseren oder kleineren Menge von Bromtoluol nicht vermeiden. Die Darstellung des Brombenzyls aus Toluol gelingt daher lange nicht so leicht, wie die des Chlorbenzyls.

Lässt man aber Brom, bei *Gegenwart von Jod*, auf Toluol einwirken, so bildet sich *nur* Bromtoluol, das, wie stets in diesen Fällen, durch eine geringe Menge einer Jodverbindung verunreinigt ist. Bei Gegenwart von Jod bildet sich, *selbst in der Siedehitze*, nur Bromtoluol, das so leicht von Brombenzyl frei erhalten werden kann. Die Anwesenheit von Brombenzyl im Product der Einwirkung von Brom auf Toluol verräth sich schon durch den die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch, der sich beim Rectificiren des Rohproductes entwickelt. Wie Fittig ***) richtig bemerkt, reizt nur das nicht vollständig gereinigte Bromtoluol etwas zu Thränen. Dass Kekulé letzteres beobachtete †), rührt daher, dass sein Bromtoluol noch durch etwas Brombenzyl verunreinigt war.

*) Vgl. Kekulé, Lehrbuch d. org. Chemie **2**, 563.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139, 179.

***) Zeitschr. f. Chemie 1866, 116.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. **137**, 192.

XXVII.

Ueber die Constitution einzelner Anilinfarbstoffe.

Von

Justus Wolff.

Die Zusammensetzung des käuflichen Anilins findet man mittelst einfacher mathematischer Formeln genau aus der Bestimmung derjenigen Quantitäten, welche zwischen je 5 und 5° über 185 — 200° C. überdestilliren und haben häufige Analysen und Berechnungen derselben, vereint mit den Bestimmungen der daraus erhaltenen Quantitäten von Farbstoff folgende Resultate ergeben:

Dasjenige Anilin des Handels ist das beste zur Darstellung des Fuchsins, welches aus einem Aequivalente Anilin und zwei Aequivalenten Toluidin besteht, während mit Vortheil ein Gemisch von 2 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Toluidin für Blau angewandt wird.

Das Anilinroth ist nach den klassischen Arbeiten von A. W. Hofmann als ein Salz zu betrachten, dessen Basis, das Rosanilin, mit einem gleichen Aequivalente aller möglichen Säuren verbunden, immer dieselbe Nüance von Anilinroth giebt, während die Basis selbst weiss ist und in prachtvollen Oktaëdern krystallisirt, welche mit der Zeit an der Luft (durch Aufnahme einer Spur Kohlensäure) eine granatrothe Farbe annehmen.

Die chemische Analyse des Rosanilins hat die empirische Formel ergeben:

$$C_{40}H_{19}N_3.$$

Unterwirft man das Rosanilin der trocknen Destillation, so erhält man unter den Destillationsproducten wieder Anilin und Toluidin und es müssen daher die Radicale dieser Amine im Rosanilin enthalten sein.

Nimmt man nun die Formel: $C_{40}H_{19}N_3$ und die Formel des käuflichen Anilins für Roth, so erhalten wir folgende Beziehungen:

$$\underbrace{C_{12}H_5(H_2N)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_{14}H_7(H_2N)}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{C_{14}H_7(H_2N)}_{\text{Toluidin}} =$$

$$C_{12}H_7N + 2(C_{14}H_9N) = C_{40}H_{25}N_3.$$

Also enthält das käufliche Anilin für Roth nur 6 Aeq. Wasserstoff mehr, als das Rosanilin; wir können daher die Formel für Rosanilin folgendermassen spalten:

$$[C_{40}H_{19}N_3 = (C_{12}H_5 + C_{28}H_{14}]N_3 = [C_{12}H_5 + 2(C_{14}H_7)]N_3.$$

und es stimmt diese Formel mit der Erfahrung darin überein, dass man Derivate der Radicale Phenyl und Tolyl daraus erhält.

Das ideale Schema des Entstehungsprocesses des Rosanilins wäre daher folgendes:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5(H_2N) \\ C_{14}H_7(H_2N) \\ C_{14}H_7(H_2N) \end{matrix}\right\} + 6O = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} N_3 + 6HO = C_{40}H_{19}N_3 + 6HO$$

und es wärc demnach das Rosanilin zu nennen: *Triazophenylditolyl.*

Nun ist es Coupier gelungen, aus chemisch reinem Toluidin eine reiche Ausbeute von Fuchsin zu erzeugen, welches bedeutend schöner und farbreicher, als das gewöhnliche Fuchsin ist. Die Basis dieses Fuchsins müsste daher die Formel haben:

$$[C_{14}H_7]N$$

und den Namen: Azotolyl.

Ebenso ist es mir gelungen, aus chemisch reinem Anilin (dargestellt aus Benzoësäure), mit dem Siedepunkte 183° C. mittelst Arsensäure zwar wenig, aber sehr reines, schönes und farbreiches Fuchsin zu erzielen, dessen Basis der Analogie nach:

$$\text{Azophenyl} = C_{12}H_5]N$$

sein müsste.

Wir hätten also drei fuchsinliefernde Basen:

1) Azophenyl $C_{12}H_5]N$

2) Triazophenylditolyl $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} N_3$

3) Azotolyl $C_{14}H_7]N.$

Das Azophenyl ist isomer mit dem Azobenzid.

Substituirt man im Anilin ein Atom Wasserstoff durch ein Atom eines Radicals aus der Aethylreihe und oxydirt man

ein solches Anilin, so erhält man dadurch eine Basis, welche mit Säuren verbunden, einen blauen Farbstoff giebt.

So erhält man aus Methylanilin $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2\ H_3 \\ H \end{matrix}\right\}N$ durch Oxydation die Basis eines blauen Farbstoffs: $C_{14}H_7N$, welcher isomer mit Azotolyl, der Basis des Fuchsins, aus reinem Toluidin ist.

Das Schema des Farbebildungsprocesses wäre, wenn man die Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2\ H_3 \\ H \end{matrix}\right\}N$ für Methylanilin annähme: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2\ H_3 \\ H \end{matrix}\right\}N + 2O = C_{12}H_5N + C_2H_3O,HO$; da nach dieser Ansicht das Methyl ein extraradicales Wasserstoffatom ersetzt und analog den vorigen Processen gleich jenem oxydirt werden müsste.

Da nun aber bei diesem Oxydationsprocesse kein Methyloxydhydrat frei wird und da die extraradicalen Wasserstoffatome sich von den intraradicalen hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass die ersteren leichter durch Elimination, die letzteren durch Substitution zu deplaciren sind, so ist daraus ersichtlich, dass das Methyl kein extraradicales Wasserstoffatom substituirt, sondern ein intraradicales.

Das Schema des Processes stellt sich alsdann folgendermassen dar:

$$C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right)(H_2N) + 2O = C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right)N + 2HO.$$

Es ist daher das Methylanilin als ein Anilin zu betrachten, welches als Radical ein Phenyl enthält, in welchem ein Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist, und ich bezeichne diese Substitution dadurch, dass ich den Namen des Stammradicals voransetze und daran den des Substituenten füge, in welchem die letzte Silbe durch die Endung „id" ersetzt ist, also ist darnach dieses Methylanilin zu nennen: *Phenylmethidamin* und die durch dessen Oxydation erhaltene Blaubase: *Azophenylmethid.*

Methylirt man käufliches hochsiedendes Anilin und oxydirt diess, so ist das Schema:

$$\underbrace{C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right)\}(H_2N)}_{\text{Phenylmethidamin}} + 2\underbrace{\left[C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right)\}(H_2N)\right]}_{2\text{ Tolylmethidamin}} + 6O =$$

$$\underbrace{\left\{C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right) + 2\left[C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right)\right]\right\}N_3}_{\text{Triazophenylmethidditolylmethid}} + 6HO.$$

welches ebenfalls eine Blaubasis ist.

Durch Methyliren und nachheriges Oxydiren von reinem Toluidin erhält man ebenfalls eine Blaubasis das *Azotolylmethid*:

$$C_{11}\left(\begin{matrix}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right)(H_2N) + 2O = C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right)\}N + 2HO.$$

Ganz ähnliche Blaubasen erhält man durch Einwirkung der verschiedenen Aldehyde.

Auf die drei Sorten von Fuchsin:

$$C_{12}H_5]N + C_4H_4O_2 = C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_4H_4O\end{matrix}\right)\}N + HO;$$

$$[C_{12}H_5 + 2C_{14}H_7]N_3 + 3C_4H_4O_2 =$$
$$\left\{C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_4H_4O\end{matrix}\right) + 2\left[C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_4H_4O\end{matrix}\right)\right]\right\}N_3 + 3HO;$$

$$C_{14}H_7]N + C_4H_4O_2 = C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_4H_4O\end{matrix}\right)N + HO.$$

Ebenso setzen sich die andern Glieder der Fuchsinreihe um, indem sie die labilen Wasserstoffatome der Radicale Phenyl und Tolyl deplaciren und an deren Stelle sauerstoffhaltige Substituenten setzen.

Blaubasen, ähnlich denen, welche durch Oxydation von methylirtem Anilin erhalten werden, kann man dadurch darstellen, dass man die labilen Wasserstoffatome des Fuchsins durch ein Radical der Alkoholreihe ersetzt, z. B. durch Behandlung des Fuchsins mit den Jodüren der Radicale aus der Alkoholreihe, nach folgenden Schemata's:

$$C_{12}H_5]N + C_2H_3J = C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_2H_3\end{matrix}\right)\}N + HJ =$$
$$C_{14}H_7]N + HJ;$$

$$[C_{12}H_5 + 2C_{14}H_7]N_3 + 3C_2H_3J = \left\{C_{12}\begin{pmatrix}H_4\\C_2H_3\end{pmatrix} + 2\left[C_{14}\begin{pmatrix}H_6\\C_2H_3\end{pmatrix}\right]\right\}N_3 + 3HJ.$$

Auf ähnliche Art können auch durch andere organische Jod- und Bromverbindungen (bromirtes Terpenthinöl nach Perkins, Isopropyljodid nach Wanklyn, Aethylenjodid und -bromid nach Max Vogel, Jod- und Bromaceton nach Smith & Sieberg etc. etc.) blaue Farbstoffe aus dem Fuchsin dargestellt werden.

Mir ist es gelungen, das Violett Hofmann's (Methylviolett, Aethylviolett etc.), besonders aber das Methylviolett direct aus dem käuflichen Anilin, ohne dasselbe zu methyliren oder zu äthyliren in einem einzigen Processe und zwar die drei verschiedenen Sorten ohne alle Anwendung von Jod oder Brom darzustellen.

Die bei weitem verbreitetste Art der Darstellung von Anilinblau ist die mittelst Erhitzen von Fuchsin mit käuflichem Anilin, welcher Process durch Zugabe der verschiedenartigsten organischen Säuren und Salze unterstützt wird, deren Rolle eine mehr mechanische (vertheilende, das Kochen unterstützende, masseverdickende oder verdünnende etc.) zu sein scheint, da dieselben in gleicher Menge unverändert vor wie nach dem Processe vorhanden sind, manchmal je nach der Flüchtigkeit theilweise im Destillat und in der Blaumasse, manchmal ganz in der Blaumasse.

Das erhaltene Anilinblau ist nach Hofmann's Forschungen ebenfalls ein Salz, dessen Basis, das sogenannte *Bleuin*, mit allen Säuren eine blaufärbende, in Wasser unlösliche Verbindung liefert.

Das Bleuin hat nach der Elementaranalyse die empirische Formel:

$$C_{78}H_{33}N_3.$$

Durch trockene Destillation dieses Bleuins nun hat A. W. Hofmann eine neue organische Basis erhalten, welche nach der Elementaranalyse die Formel hat: $C_{26}H_{13}N$ und durch Wasserstoffentziehung wieder einen blauen Farbstoff lieferte.

Merkwürdiger Weise ist die Formel des Bleuins = $3(C_{26}H_{11}N)$.

Diese neue Base nannte Hofmann = Phenyltolylamin

$$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Ich stellte mir dieselbe dar und erhielt wirklich durch die verschiedenartigsten Oxydationen derselben immer wieder Anilinblau.

Um so interessanter war es mir daher, zu erfahren, ob man auch Phenyloxydhydrat und Tolyloxyd aus dieser Base durch Erhitzen des sauren Salzes mit salpetriger Säure gewinnen könne, nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N + NO_3 = C_{12}H_5O,HO + C_{14}H_7O + 2N.$$

Diese Reaction lieferte aber nicht den gewünschten Erfolg, sondern man erhält hierbei neben einem schwarzvioletten Farbstoff ein öliges Destillat, sehr penetrant nach Tabakstheer riechend.

Nimmt man nun an, dass durch die Oxydation der neuen Base, analog der Oxydation des Anilins und Toluidins derselben zwei Wasserstoffatome entzogen werden mussten und dass kein Tolyloxydhydrat bei dieser Reaction auftrat, so muss man auch darin wieder zwei extraradicale Wasserstoffatome annehmen und das Tolylatom als ein intraradicales Wasserstoffatom des Phenyls ersetzend betrachten und dieser neuen Base daher den Namen und die Formel: *Phenyltolidamin* geben

$$C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right)\Big\}(H_2N).$$

Das ideale Schema des Processes der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Salz dieser Basis wäre dann beiläufig folgendes:

$$C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right)(H_2N) + NO_3 = C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right)\Big\}O,HO + HO + 2N =$$
$$C_{26}H_{11}O,HO + HO + 2N$$

und man erhält dabei einen neuen Alkohol $= C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_{14}H_7\end{matrix}\right)O,HO$ = *Phenyltolidoxydhydrat.*

Das Vorkommen eines Phenyltolidderivates unter den Producten der trocknen Destillation des Bleuins lässt auf das Vorkommen des Radicals Phenyltolid im Bleuin schliessen.

Es musste also in dem Radicale Phenyl des Rosanilins bei der Blaubildung ein Atom Wasserstoff substituirt worden sein durch das Tolyl des Toluidins im beigegebenen Anilin, während das deplacirte Wasserstoffatom sich mit dem H_2N des Toluidins zu Ammoniak vereinigte, welches in reichlicher Menge bei diesem Processe auftritt. Ziehen wir nun von der empirischen Formel des Bleuins (ohne den Stickstoff zu berücksichtigen) das Radical Phenyltolid ab, so bleibt uns noch: $C_{52}H_{22} = 2(C_{26}H_{11})$, deren Entstehung zu entwickeln wäre.

Nehmen wir an, es hätte bei den andern Radicalen des Rosanilins ebenfalls eine Substitution des Wasserstoffatoms durch eines der übrigen Radicale des Anilins stattgefunden, wie es ja der Analogie nach nicht anders sein kann, so müssten wir erhalten: $C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_{12}H_5\end{matrix}\right) = C_{26}H_{11}$ = Tolylphenidamin. Da nun noch 2 Aeq. Tolyl im Rosanilin und noch 2 Aeq. Phenyl im käuflichen Anilin für Blau übrig sind, so ist die Entstehung des Körpers $2C_{26}H_{11} = 2C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_{12}H_5\end{matrix}\right)$ im Bleuin leicht nachgewiesen. Man ist nun berechtigt, anzunehmen, dass das käufliche Anilin dem Rosanilin drei Atome Wasserstoff entzieht und an dessen Stelle 2 Aeq. Phenyl und 1 Aeq. Tolyl setzt, während die deplacirten drei Wasserstoffatome sich mit den freien drei Aequivalenten Amin zu Ammoniak verbinden, so dass das Schema des Processes der Bleuinbildung folgendes ist:

$$[C_{12}H_5 + 2C_{14}H_7]N_3 + C_{14}H_7(H_2N) + 2C_{12}H_5(H_2N) =$$
$$\left\{C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_{14}H_7\end{matrix}\right) + 2C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_{12}H_5\end{matrix}\right)\right\}N_3 + 3H_3N.$$

Das aus chemisch reinem Anilin dargestellte Fuchsin giebt beim Erwärmen mit chemisch reinem Anilin ein sehr

schönes und feines Blau und der Umsetzungsprocess dabei ist der Analogie nach alsdann folgender:

$$C_{12}H_5\,]N + C_{12}H_5(H_2N) = C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right)\Big\}N + H_3N.$$

Behandelt man gewöhnliches Fuchsin mit chemisch reinem Anilin, so erhält man ein Blau, in welchem die Radicale Phenylphenid und Tolylphenid vorkommen und aus solchen hat auch Hofmann sein Diphenylamin dargestellt:

$$[C_{12}H_5 + 2C_{14}H_7\,]N_3 + 3C_{12}H_5(H_2N) = \Big\{C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right) + 2C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_{12}H_5\end{matrix}\right)\Big\}N_3 + 3H_2N.$$

und das Hofmann'sche Diphenylamin wäre daher zu uennen: *Phenylphenidamin.*

Aus dem Coupier'schen Toluolroth (Azotolyl + Säure) müsste man mit Anilin ebenfalls ein sehr hübsches Blau nach folgendem Schema erhalten:

$$C_{14}H_7N + C_{12}H_5(H_2N) = C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_{12}H_5\end{matrix}\right)\Big\}N + H_3N.$$

Aehnlich werden auch alle anderen Amine, wie diejenigen aller Radicale aus der Alkoholreihe, die der Radicale aus der Phenylreihe, mit Fuchsin zersetzt und liefern immer denselben blauen Farbstoff, so Methylamin, Aethylamin, Butylamin, Amylamin etc., Phenylamin, Tolylamin, Xylylamin etc.

Aus allen diesen bisherigen Darlegungen lässt sich leicht der Schluss ziehen, dass, da alle diese verschiedenartigen Körper blaue Farbstoffe liefern, nur die Art ihrer Gruppirung die Ursache des Verhaltens dieser Körper zum natürlichen und künstlichen Lichte sein könne.

Ich zog denselben Schluss und ging noch weiter, indem ich mir aus Phenyl und Tolyl dieselben Gruppirungen nur mit anderen Körpern construirte und daraus mit den aus dieser Arbeit sich ergebenden Consequenzen ihre Eigenschaft herleitete, blaue Farbstoffe zu bilden, und ich betrog mich nicht; so bildete ich mir z. B. folgende Gruppirungen:

$$C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_{20}H_7\end{matrix}\right)\Big\}N = \text{Azophenylnaphtid}$$

$\left\{C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\C_{20}H_7\end{matrix}\right) + 2\,C_{14}\left(\begin{matrix}H_6\\C_{20}H_7\end{matrix}\right)\right\}N_3$ = Triazophenylnaphtid-ditolylnaphtid.

und erhielt wirklich in beiden die Basen eines prachtvollblauen Farbstoffs, den ich mit *Naphtylblau* benenne und der besonders Wolle und Baumwolle ohne Beize sehr schön blau färbt, erstere sehr echt gegen Seife.

Noch andere von mir vorgenommene Substitutionen des Wasserstoffs in den 3 benannten Fuchsinsorten durch die verschiedenartigsten Stoffe gaben immer Blau mit geringen Nuancenunterschieden.

Und so wird man noch sehr vielerlei Arten von Blau auf die verschiedenste Art mit den verschiedensten Stoffen darstellen lernen, denn die Substituenten müssen nicht immer Radicale sein, sondern dürfen allerhand organische Stoffe sein und die Hauptsache ist nur, dieselben in das Radical Phenyl oder Tolyl einzuschieben, wozu bis jetzt 3 Arten bekannt sind und zwar:

1) durch die labilen Jodüre und Bromüre von organischen Verbindungen;

2) durch die verschiedenen Aldehyde; und

3) durch die Aminverbindungen der organischen Körper, und es ist klar, dass noch eine Unsumme von neuen blauen Farbstoffen erhalten werden kann.

Mit der Zeit wird man aus dieser Anzahl leicht besondere Gruppen herausfinden, die mit der grössten Schönheit zugleich den grössten Widerstand gegen alle Einflüsse der Witterung verbinden, ja man wird sogar in nicht gar langer Zeit den Indigo, der nichts als ein Phenylderivat ist, darstellen lernen.

Die bis jetzt bekannten und möglichen Anilinblausorten habe ich in folgender Tabelle systematisch nebeneinander aufgestellt.

Fuchsinbasen	a) Azophenyl	b) Triazophenyldiolyl	c) Azotolyl
I. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylmethid, Azophenyläthid, Azophenylamid etc.	Triazophenylmethidditolylmethid, Triazophenyläthidditolyläthid etc. nach Hofmann, Ch. Lauth, Poirier und Chappat.	Azotolylmethid, Azotolyläthid etc.
II. Gruppe der Blaubasen.	Azophenyläthylid, Azophenylbutylid etc.	Triazophenyläthylidditolyläthylid etc. nach Max Vogel und Schad.	Azotolyläthylid etc.
III. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylacetonid etc.	Triazophenylacetonidditolylacetonid etc. nach Smith & Sieberg.	Azotolylacetonid etc.
IV. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylaldehyd etc.	Triazophenylaldehydditolylaldehyd etc. nach Ch. Lauth.	Azotolylaldehyd etc.
V. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylterpentid etc.	Triazophenylterpentidditolylterpentid etc. nach Perkins.	Azotolylterpentid etc.
VI. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylphenid, Azophenyltolid etc.	Triazophenylphenidditolylphenid etc. nach Girard & de Laire.	Azotolylphenid, Azotolyltolid etc.
VII. Gruppe der Blaubasen.	Azophenylnaphtid.	Triazophenylnaphtidditolylnaphtid nach Justus Wolff.	Azotolylnaphtid.

Wahrscheinlich wird sich diese Reihe bald vergrössern.

Noch muss ich erwähnen, dass ich die zwischen blau und roth liegenden violetten Farbstoffe nicht berücksichtigt habe, da dieselben nach Hofmann entweder halb- oder drei-

viertelsubstituirte Fuchsine sind, z. B. röthlich Violett = Triazophenylmethidditolyl + Säure und bläulich Violett = Triazophenylditolylmethid + Säure u. s. w., so dass dadurch die Tabelle noch bedeutend vergrössert würde, wenn dieselben darin aufgenommen worden wären.

Man wird vielleicht noch andere Azoverbindungen auffinden, welche, analog dem Rosanilin und Rosatoluidin Basen von Farbstoffen sind, wie z. B. Azoxylyl, Azocumyl, Azocymyl, Azonaphtyl etc. und aus diesen durch Substitution des typischen Wasserstoffatoms mit sauerstofffreien oder sauerstoffhaltigen Radicalen blaue Farbstoffe erhalten.

Leider hatte ich bei dieser Arbeit trotz der Ueberfülle des Stoffes mit Mangel an Elementaranalysen zu kämpfen, die das nöthige Fundament dieser Arbeit bilden sollten. Höchst wahrscheinlich ist es, dass das Azophenyl und Azotolyl, analog dem Rosanilin mit $^1/_3$ Aequivalent Säure neutrale Salze bilden, also ihre Formel dreifach zu nehmen ist.

Demnach hätte die Basis des Fuchsins aus chemisch reinem Anilin die Formel $= [C_{12}H_5 + C_{12}H_5, C_{12}H_5]N_3 =$

Triazotriphenyl $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N_3.$

Die des Fuchsins aus chemisch reinem Tolnidin die Formel:

$$[C_{14}H_7 + C_{14}H_7 + C_{14}H_7]N_3 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} N_3 = \text{Triazotritolyl.}$$

Letztere Formel, welche die richtigere sein wird, da sowohl das Azophenyl wie auch das Azotolyl fähig sind, durch Substitution röthliche und bläuliche Violette zu bilden, habe ich einstweilen bei dieser Arbeit wegen allzugrosser Weitschweifigkeit, die ich befürchtete, weggelassen und die einfacheren Formeln $C_{12}H_5]N$ und $C_{14}H_7]N$ trotz ihrer Unrichtigkeit dafür genommen, werde jedoch für die Folge immer die dreifache Formel dieser beiden Basen, so wie deren Namen gebrauchen und anwenden.

Friedenau bei Ludwigshafen, den 10. Juni 1867.

XXVIII.

Ueber die Rhodanverbindungen des Quecksilbers.

Von

J. Philipp.

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1867.)

Durch Rhodankalium entsteht in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd ein weisser Niederschlag, der in einem Uebermass beider Salze auflöslich und *Quecksilberrhodanid* ist.

$HgC_2N_2S_2$

			Gef.	
			a.	b.
Hg	200	63,29	63,24	62,47
2C	24	7,60	—	—
2N	28	8,86	—	—
2S	64	20,25	19,68	20,03
	316	100,00		

Es ist diess das in neuerer Zeit als „Pharaoschlange" allgemeiner bekanntgewordene Salz, dessen Verhalten in der Hitze schon längst durch Wöhler bekannt war. Am Licht erleidet es eine partielle Zersetzung, und scheint dann etwas Quecksilberrhodanür zu enthalten. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen, ebenso, wenn man Quecksilberoxyd mit Rhodanwasserstoffsäure kocht.

Kaliumquecksilberrhodanid entsteht, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd so lange zu Rhodankalium fügt, bis sich der anfangs entstehende weisse Niederschlag in eine gelbliche krystallinische Masse verwandelt, das Ganze erwärmt, und die entstandene Auflösung erkalten lässt. Man erhält es auch direct durch Auflösen von Quecksilberrhodanid in Rhodankalium.

$KHg(C,NS)_3$

			Gef.	
			a.	b.
K	39	9,44	9,33	—
Hg	200	48,43	48,96	48,81
3C	36	8,72	—	—
3N	42	10,17	—	—
3S	96	23,24	22,49	22,66
	413	100,00		

Dieses Doppelsalz ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich; von grösseren Mengen kalten Wassers wird es zersetzt, indem ein Theil Quecksilberrhodanid sich abscheidet. In der Hitze hinterlässt es Rhodankalium und Schwefelkalium.

Quecksilbercyanid-Rhodankalium erhält man direct, wobei concentrirte Auflösungen zu einem Brei feiner Krystalle gestehen.

$$K(CNS),Hg(CN)_2 + 2aq.$$

			Gef.	
			a.	b.
K	39	10,13	10,28	—
Hg	200	51,95	52,40	—
3C	36	9,35	—	—
3N	42	10,91	—	—
S	32	8,31	8,99	8,98
2aq	36	9,35	—	—
	385	100,00		

Es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren *).

Quecksilberjodid - Rhodankalium. Ersteres löst sich leicht in letzterem auf; die gesättigte Auflösung giebt mit Wasser einen gelben Niederschlag von Quecksilberjodid, der beim Stehen, Schütteln oder Erhitzen roth wird; in der Flüssigkeit bleibt wenig Quecksilber aufgelöst. Die gesättigte Lösung giebt beim Verdunsten ein gelblich gefärbtes Doppelsalz, welches an der Luft zerfliesst.

$$HgJ_2,2K(CNS) + 2aq.$$

				Gef.
2K	78	11,40		11,10
Hg	200	29,24	66,37	67,07
2J	254	37,13		
2C	24	3,52		—
2N	28	4,09		—
2S	64	9,36		9,22
2aq	36	5,26		—
	684	100,00		

Enthält die Auflösung des Quecksilberjodids einen Ueberschuss von Rhodankalium, so wird sie von Wasser nicht gefällt.

*) Dieses und einige ähnliche Doppelsalze hat schon Böckmann beschrieben.

Verhalten von *Quecksilberbromid* und *Chlorid* zu *Rhodankalium*. Aus der gemeinsamen Lösung beider Salze krystallisirt Bromkalium oder Chlorkalium, später das Doppelsalz von Quecksilberrhodanid und Rhodankalium. Aus concentrirten Lösungen von Quecksilberchlorid und Rhodankalium scheidet sich sogar unter Trübung allmählich Quecksilberrhodanid ab. Umgekehrt entsteht aber auch Quecksilberchlorid, wenn Quecksilberrhodanid auf Chlorkalium wirkt.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die Oxydsalze des Quecksilbers sich mit Rhodankalium umsetzen, das Cyanid und Jodid aber sich direct mit letzterem verbinden, während das Chlorid und Bromid gleichsam den Uebergang bilden. Das *Quecksilberfluorid* verhält sich analog den Oxysalzen, nicht blos wegen seines Verhaltens zu Wasser, sondern auch zu Rhodankalium.

Als *basisches* Quecksilberrhodanid beschrieb Claus den gelben Niederschlag, welchen Ammoniak in Kaliumquecksilberrhodanid hervorbringt. Der Körper detonirt beim Erhitzen. Seinem Verhalten und den Zahlen der Analysen zufolge ist er ein Analogon bekannter Chlor- und Jodverbindungen, nämlich

Mercurammoniumoxyrhodanid.

$$N\begin{cases}H_2\\Hg\end{cases}.CNS,HgO.$$

			Gef.			
			a.	b.	c.	d.
2Hg	400	81,64	82,74	80,99	—	—
2H	2	0,41	—	—	—	—
C	12	2,45	—	—	—	—
2N	28	5,71	6,86	6,44	—	—
S	32	6,53	6,94	6,86	7,17	6,80
O	16	3,26	—	—	—	—
	490	100,00				

Am Licht wird die Verbindung in kurzer Zeit grau. Durch Jodkalium verwandelt sie sich in die von Rammelsberg beschriebene braune Jodverbindung. Auch durch Erwärmen von Quecksilberrhodanid in Ammoniak entsteht ein gelber in der Hitze sich ähnlich verhaltender Körper.

Quecksilberrhodanür. Hermes hat in einer kürzlich publicirten Arbeit*) behauptet, dass diese Verbindung, ähnlich dem Cyanür, nicht existire. Diess ist jedoch ein Irrthum, um so mehr, als das Salz schon von Claus untersucht worden ist. Allein die Neigung des Quecksilberrhodanids, mit Rhodankalium sich zu verbinden, ist die Ursache, dass sich jenes neben metallischem Quecksilber ausscheidet, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul anwendet. Man muss letzteres in verdünnter saurer Lösung, jedoch in grossem Ueberschuss nehmen. Das Rhodanür ist weiss, in Wasser unlöslich, wird von Alkalien geschwärzt, von kochender Chlorwasserstoffsäure gleichwie von Rhodankalium unter Abscheidung von Quecksilber aufgelöst, und verhält sich in der Hitze ähnlich dem Rhodanid, ohne jedoch in gleichem Masse aufzuschwellen.

$Hg_2(CNS)_2$

			Gef.	
			a.	b.
2Hg	400	77,52	76,24	77,13
2C	24	4,66	—	—
2N	28	5,42	—	—
2S	64	12,40	12,15	12,39
	516	100,00		

Bei der Darstellung dieses Salzes scheint sich anfangs stets Quecksilberrhodanid und metallisches Quecksilber zu bilden. Ist die Flüssigkeit hinreichend sauer, so wird der graue oder schwarze Niederschlag durch längeres Stehen weiss, was darauf beruht, dass Quecksilberrhodanid und salpetersaures Quecksilberoxydul sich in unlösliches Rhodanür und salpetersaures Quecksilberoxyd umsetzen:

$$Hg(CNS)_2 + Hg_2N_2O_6 = Hg_2(CNS)_2,HgN_2O_6.$$

*) Dies. Journ. 97, 465.

XXIX.

Ueber die phosphorige Säure und deren Salze.

Von

C. Rammelsberg.

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1867.)

Bereits im vorigen Jahre habe ich der Akademie die Resultate von Versuchen über die Constitution der phosphorigsauren Salze vorgelegt *). Es galt, die Frage zu entscheiden, ob in diesen Salzen wirklich, wie aus den Angaben von Berzelius und von H. Rose hervorgeht, zum Theil ein, zum Theil zwei At. chemisch gebundenes Wasser enthalten sind. Diese Frage bedurfte um so mehr einer Lösung, als Würtz für die phosphorige Säure eine Zusammensetzung angenommen hat, welche sich blos auf die Salze mit 1 At. Wasser bezieht. Ich habe schon bei Gelegenheit jener ersten Mittheilung auf Grund eigener zahlreicher Analysen gezeigt, dass die älteren Versuche von Berzelius und von H. Rose vollkommen richtig sind, d. h. dass die angeführte Verschiedenheit in der Constitution der phosphorigsauren Salze keinem Zweifel unterliegt.

Die Fortsetzung und Vervollständigung der Arbeit ergiebt folgendes Endresultat:

Ein Atom chemisch gebundenes Wasser enthalten die Salze von Zink, Kobalt, Mangan, Kadmium, Blei, Kupfer, Eisen (Oxyd) und (nach Würtz) die der Alkalien.

Zwei At. chemisch gebundenes Wasser enthalten die Salze von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Nickel.

Die ersten entsprechen also der Formel

$$\overset{\text{II}}{\text{H}}\text{RPO}_3 = \text{R}_2\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

und

$$\text{HR}_2\text{PO}_3 = \text{R}_4\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

die anderen sind

$$\text{H}_4\overset{\text{II}}{\text{R}}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \text{R}_2\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

*) Dies. Journ. **100**, 10.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass fast alle diese Salze ausserdem Krystallwasser enthalten, welches bei 150 bis 200° vollständig fortgeht.

Der Antheil von Wasserstoff und Sauerstoff, welcher hier als chemisch gebundenes Wasser bezeichnet ist, tritt in dieser Form niemals aus, denn wenn man die phosphorigsauren Salze einer höheren T. aussetzt, so werden sie zerlegt, aber man bemerkt keine Wasserbildung. Daraus geht hervor, dass die Salze von grösserem Wasserstoffgehalt nicht etwa die Hälfte desselben in einer anderen Form enthalten.

Bekanntlich hat Würtz die Ansicht aufgestellt, die Salze der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure enthalten kein Wasser, sondern das Säureradical sei wasserstoffhaltig, und indem er, den Versuchen von Berzelius und von H. Rose entgegen, in allen phosphorigsauren Salzen dasselbe Verhältniss von Wasserstoff und Metall ($H : \dot{R}_2$ oder $H : \ddot{R}$) annahm, gab er der phosphorigen Säure die Formel H_3PO_3, welche auch aus der Analyse der krystallisirten Säure hervor geht.

Vor allem ist die Idee zurückzuweisen, es gebe zwei verschiedene Arten von phosphoriger Säure, H_3PO_3 oder $H_6P_2O_6$ und $H_8P_2O_7$, denn Niemand wird glauben, dass dieselbe Säure, welche mit Kobaltsalzen $HCoPO_3$, mit Nickelsalzen $H_4Ni_2P_2O_7$ giebt, bei Gegenwart dieser durch Wasserzersetzung zu einer anderen Säure werden könne. Ja ich habe im Verlauf meiner Untersuchungen eine phosphorigsaure Magnesia gefunden, welche bei der Analyse nur ein At. Wasser, und ein Zinksalz, welches deren zwei enthält, woraus folgen würde, dass selbst bei dem Salze eines und desselben Metalls, der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser wechseln könne. Nur der Umstand, dass ich diese Salze später nicht willkürlich wieder darzustellen vermochte, veranlasst mich, die aus ihren Analysen sich ergebenden Schlüsse hier nur beiläufig zu erwähnen.

Man könnte glauben, dass beide Arten von Salzen in einer ähnlichen Beziehung zu einander stehen, wie Phosphate und Pyrophosphate, z. B.

$$\left.\begin{matrix}H_4\\Na_2\end{matrix}\right\}P_2O_8,\ \text{saures Phosphat,}$$

$$\left.\begin{matrix}H_2\\Na_2\end{matrix}\right\}P_2O_7,\ \text{saures Pyrophosphat.}$$

Dem ist jedoch nicht so. Es giebt keine zwei Modificationen der phosphorigen Säure, denn die frisch bereitete Auflösung von H_3PO_3 bildet mit gewissen Basen (Mg) ebenso die Salze $H_4\overset{II}{R}_2P_2O_7$, wie mit anderen die Salze $H_2\overset{II}{R}_2P_2O_6$.

Nächstdem ist daran zu erinnern, dass aus den Salzen mit zwei At. Wasser sich bei ihrer Zersetzung ebenso wenig eine Spur Wasser bildet, als aus denen, welche nur halb so viel enthalten. Es wäre blosse Willkür, wenn man in ihnen die Hälfte als H und O annehmen wollte. Ist aber die Function dieses Wasserstoffs in den phosphorigsauren Salzen als die nämliche aufzufassen, so entsteht die Frage: Ist er in der Form von Wasser vorhanden oder nicht?

Viele Verbindungen, welche man früher als Hydrate betrachtete, gelten heut zu Tage nicht mehr als solche. Salpetersäure ist nicht mehr $N_2O_5 + H_2O$, Schwefelsäure nicht $SO_3 + H_2O$, Phosphorsäure nicht $P_2O_5 + 3H_2O$, Aetzkali nicht $K_2O + H_2O$, Alkohol nicht $C_4H_{10}O + H_2O$, wir denken uns im Gegentheil die Moleküle solcher Körper nach Art der Wassermoleküle selbst constituirt, blos mit dem Unterschiede, dass an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Aequivalent von Metall oder von einem Radical sich befindet. Und es giebt saure und basische Salze, früher als wasserhaltig betrachtet, in denen man jetzt den Wasserstoff als solchen annimmt. Die Dulong-Davy'sche Theorie der Wasserstoffsäuren, welche eine wesentliche Stelle in der neueren Chemie einnimmt, hat zur Folge gehabt, dass in unzähligen Verbindungen an Stelle des früheren Wassers die Elemente des Wassers getreten sind.

Indessen darf man in diesem Falle nicht zu weit gehen, und muss die Existenz einer grossen Zahl wirklicher Hydrate anerkennen, molekularer Complexe, die allerdings in der Regel lockerer Natur sind. Wenn ein Salz mit einem oder n Mol. Wasser krystallisirt, je nach der Temperatur der Lösung, wenn es an trockener Luft verwittert, an feuchter das

Wasser wieder aufnimmt, so können wir uns in den Krystallmolekülen nur Complexe von Salz- und Wassermol. denken. Giebt eine Verbindung bei mässig erhöhter Temperatur Wasser, wie in so vielen Fällen, so kann diess im Allgemeinen doch nur als präexistirendes Wasser betrachtet werden. Natürlich kann die Temperatur an und für sich keineswegs einen Einfluss haben auf die Entscheidung der Frage, ob Wasserausscheidung oder Wasserbildung stattfinde. Sind die Mol. des Körpers, der die Elemente des Wassers enthält, zu einer Umsetzung geneigt, so kann sich so zu sagen bei jeder Temperatur Wasser bilden. Ich erinnere an die freiwillige explosive Zersetzung des chlor- und bromsauren Ammoniaks, bei welcher Wasser auftritt. Und umgekehrt kann Wasser bei jeder Temperatur zersetzt werden, gleichviel ob es mit Kalium oder mit Schwefelsäureanhydrid in Berührung kommt, und natürlich auch dann, wenn letzteres an feuchter Luft sich in Schwefelsäure verwandelt.

Für die stabilen Verbindungen, welche unter den Salzen so zahlreich sind, bleibt es nichtsdestoweniger gewiss, dass Wasser, in mässigen Wärmegraden aus ihnen entweichend, als vorhandenes anzusehen ist, selbst wenn die Temperatur, wie bei den Sulfaten von Kupfer und Eisen, auf 250° steigen muss, um das letzte Wassermolekül zu entfernen. Kein Zeichen deutet darauf hin, dass das Salzmolekül seine Constitution verändert habe, während das Wasser fortging; das entwässerte Salz nimmt das Wasser sogleich wieder auf, und erlangt seine früheren Eigenschaften. Wird aber phosphorsaures Natron bei derselben Temperatur (240° nach H. Rose) des letzten Wassermoleküls beraubt, so ist es ein Körper von anderen Eigenschaften, durch Wasser nicht in den früheren Zustand zurückführbar, und diess ist ein Beweis, dass jenes Wasser das Product einer Umsetzung innerhalb der Salzmoleküle ist, d. h. dass das Natronphosphat Wasserstoff enthält, der nicht mit Sauerstoff allein verbunden ist.

Leider glückt es nicht immer, die Umwandlung in der Constitution einer Verbindung nach dem Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff factisch darzuthun; oft ist das Product ein unlöslicher Körper, oft treten die Bestandtheile des Wassers,

in kürzerer oder längerer Zeit, wieder in ihn ein. Die Lösung eines Pyrophosphats ist beständig; allein unter stärkerem Druck und bei höherer Temperatur wird sie zu Phosphat, während freie Pyrophosphorsäure die Umwandlung in Phosphorsäure in ihrer Lösung freiwillig erleidet.

Aber die phosphorigsauren Salze entwickeln ja überhaupt bei keiner Temperatur Wasser; kann man darin einen Beweis finden, dass sie keines enthalten?

Es giebt wasserhaltige Salze, welche die letzten Antheile ihres Krystallwassers erst in einer Temperatur verlieren, bei welcher eine zersetzende Wirkung auf das Salz selbst eintritt. So z. B. Kalium-Antimonfluorid $K_2SbFl_7 + 2aq.$, welches beim Erhitzen Fluorwasserstoffsäure verliert (Marignac). Ein schönes Beispiel liefert das krystallisirte Baryumsuperoxyd, dessen 8 Wassermoleküle beim Verwittern oder gelinden Erwärmen fortgehen, während bei raschem Erhitzen eine Art Explosion eintritt, Sauerstoff frei wird und Baryumhydroxyd, H_2BaO_2, zurückbleibt (Schöne). Dieses Verhalten beweist doch, dass der Körper nicht $H_2BaO_4 + 7aq.$ ist, es beweist, dass ein Molekül vorhandenen Wassers zersetzt und der Wasserstoff gebunden wird.

Man sieht also, dass unter Umständen das Wasser bei Zersetzung der mit ihm molecular vereinigten Verbindung in die chemische Action eingreifen kann; ob dann sein Sauerstoff, wie in dem zuletzt erwähnten Falle, oder sein Wasserstoff, wie bei den Salzen der phosphorigen Säure, frei wird, hängt von der Natur des mit ihm verbundenen Körpers ab.

Die unterphosphorige Säure, im concreten Zustand eigentlich unbekannt, ist der phosphorigen Säure sonst in hohem Grade ähnlich; ihre Zersetzung in der Hitze liefert dieselben Producte. Ihre Salze, den Formeln $H_2\overset{I}{R}PO_2$ und $H_4\overset{II}{R}P_2O_4$ entsprechend, enthalten gleichfalls chemisch gebundenes Wasser (2 At. im älteren Sinne), allein bei ihrer Zersetzung in der Hitze tritt $^1/_4$ des Wassers als solches aus, $^3/_4$ werden zersetzt, und zwar erscheint der Wasserstoff in Form von Phosphorwasserstoff, während der Sauerstoff gebunden wird und ein phosphorsaures Salz bilden hilft.

Die Salze beider Säuren, von denen hier die Rede ist, können weder als saure noch als basische Salze angesehen werden. Die der unterphosphorigen Säure nehmen, wie Würtz gezeigt hat, weder Basis noch Säure auf; basisch phosphorigsaure Salze existiren vielleicht, saure sind von H. Rose, Würtz und von mir beschrieben. Alles spricht dafür, dass die gewöhnlichen Salze die normalen seien, d. h. diejenigen, bei deren Entstehung der ganze Wasserstoffgehalt der Säure durch Metalläquivalente ersetzt ist.

Die Zusammensetzung der krystallisirten phosphorigen Säure ist von Würtz ermittelt worden, und ich habe mich kürzlich überzeugt, dass sie in der That $= H_3PO_3$ ist. Allein es ist doch noch die Frage, ob diese Säure, welche den Salzen mit dem geringeren Wassergehalt entspricht, nicht selbst ein Hydrat ist.

H. Rose hat schon vor langer Zeit behauptet, die phosphorige Säure mit dem geringsten Wassergehalt sei eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nicht erstarre; erst durch Zusatz von Wasser bilde sich das krystallisirte Hydrat, welches, wie wir jetzt wissen, 37,8 p.C. P enthält. Er hatte in der concentrirtesten Säure 40,8 p.C. P ($= 72{,}5\ P_2O_3$) gefunden, eine Zahl, welche genau mit $H_7P_3O_8 = 3P_2O_3 + 7H_2O$ stimmt, so dass man leicht glauben könnte, die stärkste phosphorige Säure sei $H_4P_2O_5 = P_2O_3 + 2H_2O$, und enthalte 42,5 p.C. P.

Allein H. Rose sagt ausdrücklich, jene Bestimmung sei nach keiner guten Methode erfolgt, und ich habe allen Grund zu glauben, dass man der krystallisirten Säure H_3PO_3 ebenso wenig wie ihren Salzen (z. B. HK_2PO_3 oder $HZnPO_3$) Wasser entziehen kann. Ich habe die krystallisirte phosphorige Säure in einer Atmosphäre von Wasserstoff geschmolzen, allein sofort zeigte sich eine lebhafte Entwicklung von Phosphorwasserstoff, und als die erkaltete Probe mit der Luft in Berührung kam, entband sich aus ihr etwas selbstentzündliches Gas. Unter die Glocke der Luftpumpe gebracht, fing sie abermals an zu schäumen, so dass offenbar eine gewisse Menge Phosphorsäure entstanden sein musste. Ich fand 35,27 p.C. Phosphor, d. h. kein halbes p.C. mehr als in der krystallisirten Säure.

Dass die Säure nicht mehr fest wird, dürfte in der Beimengung von Phosphorsäure seinen Grund haben.

Die Beziehungen zwischen der Säure selbst und den beiden aus ihr unter gleichen Umständen mit verschiedenem Wasserstoff — d. h. Wassergehalt hervorgehenden Salzen zwingen freilich, jene als $\begin{cases} H_4P_2O_5 \\ H_2O \end{cases}$ zu betrachten, allein wir haben uns die Stellung und die Function des Wassers in allen diesen Körpern anders zu denken als in gewöhnlichen Hydraten. Die Wirkung des Phosphortrichlorids auf Wasser, auf Alkohol oder Gemische beider deutet darauf hin, dass jene Gruppe als solche oder mit Vertretung von H durch ein Radical immer zusammenhängend bleibt. Ferner kehren bei der unterphosphorigen Säure und deren Salzen ganz ähnliche Erscheinungen wieder.

Denkt man sich letztere als

$$\begin{cases} \dot{R}_2P_2O_2 \\ 2H_2O \end{cases} = \begin{cases} \ddot{R}P_2O_2 \\ 2H_2O \end{cases}$$

so mag man die freie Säure auch als $\begin{cases} H_2P_2O \\ 2H_2O \end{cases}$ ansehen. Allein auch dieser Complex tritt immer als Ganzes auf, z. B. beim Zerfall in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure, und wenn man sich sehr wohl eine phosphorige Säure $H_4P_2O_5$ vorstellen könnte, welche in $H_3P, H_4O_2O_7$ und HPO_3 sich spaltet, so wäre diess für eine unterphosphorige Säure $H_2P_2O_2$ oder HPO unmöglich.

Würtz hat gezeigt, dass aus der Wechselwirkung von Phosphortrichlorid und wässrigem Alkohol zwei Producte hervorgehen, ein neutrales, das phosphorigsaure Aethyl, welches den normalen phosphorigsauren Salzen entspricht, 4 At. Aethyl an Stelle von 4H enthält, und ein saures, die äthylphosphorige Säure, gewissen sauren phosphorigsauren Salzen analog, worin nur die Hälfte des H der Säure durch Aethyl ersetzt ist,

$$\begin{cases} (C_2H_5)_4P_2O_5 \\ H_2O \end{cases} \quad \begin{cases} (C_2H_5)_2H_2P_2O_5 \\ H_2O \end{cases}$$

Aus der Wirkung von Basen auf letztere resultiren Salze, in welchen der Rest des Wasserstoffs durch 1 Aeq. Metall ver-

treten wird. In allen diesen Körpern ist unserer Ansicht nach das chemisch gebundene Wassermolekül der Säure vorhanden.

Wirkt aber Phosphortrichlorid auf wasserfreien Alkohol ein, so entsteht nach Railton eine bei 190° siedende Flüssigkeit, welche das der krystallisirten Säure H_3PO_3 entsprechende phosphorigsaure Triäthyl $(C_2H_5)_3PO_3$ darstellt.

Vielleicht ist seine Constitution eine analoge, in welchem Fall $^2/_3$ des Aethyls an Stelle des H der Säure, $^1/_3$ an Stelle des H des Wassers stehen würden,

$$\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_4P_2O_5\\(C_2H_5)_2 . O\end{matrix}\right.$$

Die Discussion über die phosphorige Säure ergiebt mithin:

Würtz erklärte sie für eine dihydrische Säure, deren Radical Wasserstoff enthalte, $H_2 . HPO_3$. Er nahm also keine Rücksicht auf diejenigen Salze, welche bei gleicher Menge Metall und Phosphor doppelt so viel Wasserstoff enthalten; diese würden eine neue Säure $H_4 . H_2P_2O_7$ voraussetzen, *deren Radical eine andere Zusammensetzung haben müsste.* Da aber die beiden durch das Verhältniss von H zu Metall verschiedenen Salze mittelst der nämlichen Säure und bei sehr ähnlichen Metallen (vielleicht unter Umständen bei demselben Metall) sich bilden, so kann von zwei Säuren nicht die Rede sein, und die wechselnden Mengen Wasserstoff gehören nicht dem Radical, sondern innig gebundenen Wassermolekülen an.

Ich habe schliesslich nur noch einige Worte über das Verhalten der phosphorigsauren Salze in höherer Temperatur zu sagen. H. Rose hatte gefunden, dass die Salze mit höherem Wassergehalt (z. B. von Ba,Sr,Ca) sich einfach in Pyrophosphate und Wasserstoff zersetzen, dass diejenigen mit dem halben Wassergehalt ein basisches Phosphat hinterlassen, und ein Gemisch von H und H_3P entwickeln. Er hatte zu seinen Versuchen in der Regel die Salze mit Krystallwasser benutzt.

Diese Angaben bedürfen einer theilweisen Berichtigung. Die Erd- und Metallsalze $H_4\overset{\text{II}}{R}_2P_2O_7$ zersetzen sich allerdings in H_4 und $\overset{\text{II}}{R}_2P_2O_7$ (Pyrophosphat), aber auch die übrigen $H\overset{\text{II}}{R}PO_3 = H_2\overset{\text{II}}{R}_2P_2O_6$ geben nur Wasserstoff, hinterlassen je-

doch als RPO_3 ein Gemenge von Pyrophosphat und Phosphormetall. Eine secundäre Erscheinung ist das Auftreten von freiem Phosphor und von Phosphorwasserstoff, nicht immer, und stets nur in geringer Menge zu beobachten und beiden Salzreihen zukommend, so wie die Bildung von ein wenig Phosphormetall auch bei den Salzen der ersten Art.

Hierdurch unterscheiden sich die phosphorigsauren Salze von den unterphorigsauren ganz bestimmt, denn diese geben beim Erhitzen Wasser und vorherrschend Phosphorwasserstoff.

Uebersicht der vom Verfasser analysirten phosphorigsauren Salze.

I. $HRPO_3$

Bleisalz	$HPbPO_3$
Kadmiumsalz	$2HCdPO_3 + 3\,aq$
Mangansalz	$HMnPO_3 + aq$
Kobaltsalz	$HCoPO_3 + 2\,aq$
Zinksalz	$HZnPO_3$
und	$2HZnPO_3 + 5\,aq$
Eisenoxydsalz	$H_3FeP_3O_9 + 9\,aq$

(Ausserdem gehören hierher nach Wurtz die Salze von K,Na,NH_4 und Cu).

II. $H_4R_2P_2O_7$

Baryumsalz	$H_4Ba_2P_2O_7$
Strontiumsalz	$H_4Sr_2P_2O_7 + 2\,aq$
Calciumsalz	$H_4Ca_2P_2O_7 + 2\,aq$
Magnesiumsalz	$H_4Mg_2P_2O_7 + 5\,aq$
	„ $+ 12\,aq$
Nickelsalz	$H_4Ni_2P_2O_7 + 6\,aq$

Zweifelhaft ist die Stellung des Magnesium-Ammoniumsalzes, ob

$$H_4Am_2Mg_3P_4O_{12} + 16\,aq = 4H_3PO_3$$

oder

$$H_8Am_2Mg_3P_4O_{14} + 16\,aq = 2H_5P_2O_7.$$

XXX.

Chromometrische Studien über Ferridsulfat.

Von

Prof. A. Müller in Stockholm.

Vor anderthalb Jahren habe ich über die Einwirkung von Essigsäure auf wässrige Eisenalaunlösungen einige Beobachtungen mitgetheilt (dies. Journ. **96**, 340), aus welchen ich schloss, dass die durch Essigsäure hervorgerufene Färbung nicht im Verhältniss der Atomgewichte, sondern der Masse steht und bei erhöhtem Zusatz von Essigsäure relativ zu dieser schwächer wird. Nebenbei führte ich an, dass theils die Farbennüance mehrerer der untersuchten Lösungen auf Gegenwart eines basischen Eisensalzes deutete, theils die Intensität mit der Temperatur wechselte.

Ich habe den Gegenstand seitdem wiederholt in Angriff genommen und erlaube mir folgende Erweiterungen und Ergänzungen der früheren Beobachtungen hier vorzulegen, muss aber sogleich bemerken, dass die zwischen Ferridsulfat, Eisenalaun, Wasser und Essigsäure stattfindenden Reactionen äusserst verwickelter Natur sind und zu ihrer Enträthselung weit ausgedehnte atomistische Studien fordern.

Die hier einschlagenden Untersuchungen wurden in der Absicht begonnen, Essigsäure und Ameisensäure bezüglich ihrer chemischen Energie unter gleichen äusseren Umständen zu vergleichen. Da beiderlei Säuren mit Eisenoxyd intensiv braunroth gefärbte Lösungen geben und die wässrige Lösung des Ferridsulfats theilweise zu zersetzen vermögen, so muss die gestellte Frage nach ihrem Energieverhältniss durch den Vergleich der in Ferridsulfatlösungen hervorgerufenen Färbungen mit der Färbung reinen Ferrid-acetats und -formiats gelöst werden können, aber der Weg zum Ziel ist länger als ich vermuthet, wenigstens, wenn man so vollständige Antwort verlangt, als nach der gegenwärtigen Entwickelung der chronometrischen Methode möglich ist.

Nach meinen bis jetzt angeführten Untersuchungen glaube

ich wohl schliessen zu dürfen, dass das Acetat des Eisenoxydes 1,4 mal intensiver ist, als das Formiat und dass bei gewisser Verdünnung Ameisensäure nur 35 Atome Ferridsulfat zersetzt, wenn die äquivalente Menge Essigsäure 100 Atome zersetzt; allein ich bin noch weit davon entfernt, für das Energieverhältniss beider Säuren eine allgemeine Formel entwickeln zu können.

Ueber die Geneigtheit des Ferridacetats, in essigsaurer Lösung basisches Salz zu bilden, habe ich früher schon berichtet; dem Formiat ist dieselbe in noch viel höherem Grade eigen.

Hierzu kommt, dass auch neutrales Ferridsulfat und dessen Verbindung mit Alkalisulfat (z. B. Ferridammonsulfat oder Ammoniumalaun) durch Wasser theilweise in basisches Salz (und freie Säure?) zerlegt werden.

Und leider kenne ich bis jetzt weder für die eine noch für die andere Art basischer Verbindungen einen Weg, ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Hieraus folgt, dass gegenwärtig das Energieverhältniss der beiden Säuren, der Ameisen- und Essigsäure nur an solchen Lösungen studirt werden kann, welche als frei von basischen Verbindungen anzunehmen sind.

Im Nachstehenden beschränke ich mich hauptsächlich auf Mittheilung der Untersuchungen, durch welche nachgewiesen werden sollte, welchen Antheil an der Färbung der früher erwähnten mit Essigsäure versetzten Lösungen von Eisenammonalaun die gleichzeitig vorhandenen basischen Eisenoxydverbindungen hatten.

Die hierbei in Betracht kommenden Lösungen sind:

Wässerige Lösung von Ferridammonalaun,

V,	19,3 Grm.	= 0,04	Atom*)	Alaun mit Wasser auf 100 C.C.
V, a)	1,93 „	= 0,004	„	
V, b)	12,85 „	= 0,0267	„	

*) Wenn H = 1 Grm.

Essigsaure Lösung von Ferridammonalaun,

VII, 1	19,3 Grm. = 0,04 At.*)	Alaun	plus 0,428 At.*)	Essigsäure mit Wasser auf 100 C.C.	10,71 At.	Essigsäure auf 1 Atom Eisenoxyd
2			„ 0,171 „		4,28 „	
3			„ 0,642 „		32,13 „	
4	9,65 „ = 0,02 „		„ 0,428 „		21,42 „	
5			„ 0,214 „		10,71 „	
6			„ 0,086 „		4,28 „	
7	0,965 „ = 0,002 „		„ 0,064 „		32,13 „	

Wässerige Lösung von Ferridsulfat,

VI,	37,2 Grm. = 0,1861 At.*)	wasserfreies Ferridsulfat mit Wasser auf 100 C.C.
a)	3,72 „ = 0,0186 „	
b)	5,70 „ = 0,0285 „	
c)	8,42 „ = 0,0421 „	

Essigsaure Lösung von Ferridsulfat,

VI, d)	4,21 Grm. = 0,0210 At.*)	Sulfat	plus 0,642 At.*)	Essigsäure mit Wasser auf 100 CC.
e)	0,42 „ = 0,0021 „		„ 0,064 „	

Schwefelsaure Lösung von Kobaltvitriol,

II, c) 5,61 Grm. = 0,04 At.*) Vitriol mit verdünnter Schwefelsäure auf 100 C.C.

Es ist bereits früher erwähnt worden, dass selbst die Lösung VII, 3 mit dem höchsten Essigsäuregehalt nicht ganz die Nüance reinen Ferridacetats besass, sondern etwas, obgleich nur sehr wenig, gelber als dieses war. Sie gab während des Winters bei niedrigem Sonnenstand mit einer für Ferridacetat abgepassten Complementärplatte ein etwas grünliches, bei höherem Sonnenstand im Sommer aber ein fast farbloses Neutralisationsbild, während dasjenige des Ferridacetats um diese Zeit schwach röthlich erschien. Mit Hülfe dieser Complementärplatte wurden obige essigsaure Eisenammonalaunlösungen VII, 1—7 nebst den wässrigen Lösungen des Alauns V und des Ferridsulfats VI c, den 6. Juni 1866 früh $^1/_2$7 bis gegen 9 Uhr der chromometrischen Prüfung unterworfen und ihr gegenseitiger Farbenabstand durch Kobaltlösung II c gemessen.

*) Wenn H = 1 Grm.

Nachstehende Tabelle giebt ein Bild des Versuchs.

	Objectlösung		ergänzende Kobaltvitriol-lösung	neutralisirte Eisenlösung	
	Name	Gehalt		Höhe	Atomconstante
essigsaure Lösung	Eisenammonalaun VII, 3	0,020 Atom.	0,00 Mm.	8,47 Mm.	0,1694
	4			10,70 „	0,2120
	7	0,002	0,50 „	100,13 „	0,2002
	1	0,040	1,55 „	7,36 „	0,2944
	5	0,020		17,19 „	0,3438
	2	0,040	7,40 „	14,68 „	0,5872
	6	0,020	8,28 „	31,27 „	0,6254
wässerige	V,	0,040	15,20 „	51,31 „	2,0524
	Sulfat VI, c	0,042		60,95 „	2,5660

Die Farbenneutralisation war bei allen Nummern sehr befriedigend vollständig; der bei VII, 4 im Vergleich mit VII, 3 verbleibende grünliche Farbenrest war höchst unbedeutend.

Aus vorstehender Zusammenstellung erhellt, dass die mit Essigsäure versetzten Feridammonsulfatlösungen ziemlich verschieden nüancirt sind. VII, 6 enthält 0,6 Kobaltatomconstante weniger Roth als die 0,09 Atomconstante Ferridacetat, an deren Complementärplatte die Messung vorgenommen wurde, und nähert sich bis über den halben Abstand den nicht mit Essigsäure versetzten Lösungen V (des Eisenalauns) und VI c (des Ferridsulfats).

Die Färbung der letzten beiden Lösungen V und VI c darf nicht dem Ferridsulfat oder reinem Eisenalaun zugeschrieben werden, sondern gehört basischen Verbindungen zu, welche durch Einwirkung des Lösungswassers entstanden sind.

In ähnlicher Weise muss die Farbenverschiedenheit der verschiedenen essigsauren Lösungen des Eisenalauns erklärt werden und die Mengen ergänzender Kobaltvitriollösung geben uns einen Massstab für das Verhältniss der beigemischten basischen Ferridsalze an die Hand.

Wenn 15,2 Mm. der Kobaltlösung II c erfordert werden, damit eine von Acetat völlig freie Eisenalaunlösung die Com-

plementärplatte des (fast) reinen Ferridacetats in VII, 3 ohne Farbenrest neutralisiren, so zeigt 1 Mm. der ergänzenden Kobaltlösung an, dass $\frac{1}{15,2} = 0,0658$ die Complementärplatte für Neutralisation von basischem Salz verwendet und die Neutralisation von reinem Ferridacetat entzogen worden sind.

Hiernach sind von der Intensität der Complementärplatte zur Neutralisation von

	basischem Ferridsalz verwendet worden			reinem Ferridacetat verblieben
in Lösung VII, 3/4	0,0	× 6,58 =	0,0 p.C.	100,0 p.C.
7	0,5		3,3 „	96,7 „
1/5	1,55		10,2 „	89,8 „
2	7,4		49,3 „	50,7 „
6	8,28		54,5 „	45,5 „
V,	15,2		100,0 „	0,0 „

Der Quotient von 100, getheilt durch die Zahlen der letzten Columne, ist der Coëfficient, mit welchem die wirksame Flüssigkeit oder die Atomconstanten der Objectlösungen multiplicirt werden müssen, wenn man wissen will, in welchem gegenseitigen Verhältniss die verschiedenen Objectlösungen die gleiche Menge reines Ferridacetat d. d. die zur Neutralisation der *ganzen* Complementärplatte nöthige Menge enthalten.

Diese Berechnung führt zu dem Ergebniss, dass mit Rücksicht auf neutrales Ferridacetat:

8,47	Mm.	VII, 3	mit 0,1694	Atomconstante
10,60	„	4	„ 0,2120	„
103,50	„	7	„ 0,2070	„
8,20	„	1	„ 0,3279	„
19,15	„	5	„ 0,3830	„
27,86	„	2	„ 1,145	„
68,80	„	6	„ 1,376	„

coloräquivalent sind.

In dem früheren Berichte über die Einwirkung der Essig-

säure auf Eisenalaunlösungen sind alle Beobachtungen auf die Lösung VII, 5 als Einheit überrechnet worden.

Mit Beibehaltung dieser Einheit wird

für die Lösungen

VII, 3 4 7 1 5 2 6

das Verhältniss der Atomconstanten

0,442 0,553 0,540 0,855 1,000 3,00 3,59

das Verhältniss der Intensitäten

2,26 1,81 1,85 1,17 1,00 0,333 0,279

und *bei dem Verhältniss der Essigsäure relativ zum Eisenoxyd* von

3,0 2,0 3,0 1,0 1,0 0,4 0,4

das Verhältniss der Wirkung der Essigsäure

0,753 0,905 0,617 1,170 1,000 0,833 0,700.

Der Grund für die verschiedene Wirkung der Essigsäure ist aus dieser Aufstellung nicht leicht zu erkennen, wird es aber, wenn wir hinzulegen

das Verhältniss des Essigsäuregehaltes relativ zur Gesammtlösung

3,0 2,0 0,3 2,0 1,0 0,8 0,4

und die Versuchszahlen nach dem aufsteigenden Essigsäuregehalt ordnen:

Essigsaure Eisenlösung		Essigsäure		
		Gehalt relativ zu		
Name	Eisengehalt in 100 C.C.	Eisenoxyd	Gesammtlösung	Wirkung
VII, 7	0,002 Atom	3,00	0,30	0,617
6	0,020 „	0,40		0,700
2	0,040 „	0,40	0,80	0,833
5	0,020 „	1,00		1,000
1	0,040 „	1,00	2,00	1,170
4	0,020 „	2,00		0,905
3	0,020 „	3,00		0,753

Nach dieser Aufstellung finden wir durch Vergleichung der beiden letzten Columnen, dass die Essigsäure mit steigender Energie auf die Lösungen 7, 6, 2, 5 und 1, von hier aus aber auf die Lösungen 4 und 3 mit fallender Energie gewirkt

hat, also nicht in directem oder parallelem Verhältnisse zur Concentration, sondern so, dass die Wirkungen, wenn sie auf eine nach den Concentrationsgraden eingetheilten Abscissenachse als Ordinaten aufgetragen und ihre freien Endpunkte durch eine Linie verbunden werden, eine Curve mit dem Culminationspunkt bei VII, 1 bilden.

Hieraus folgt, dass die Energie der Essigsäure, mit welcher sie Ferridammonsulfat in wässriger Lösung zerlegt, bei den Concentrationsverhältnissen der Lösung VII, 1 am grössten ist und von hier aus sowohl mit zunehmender als abnehmender Concentration kleiner wird. Das Verhältniss der Essigsäure zum Ferridammonsulfat ist indess nicht ohne Einfluss, denn bei gleichem Gehalt an Essigsäure aber doppeltem an Eisenoxyd sind in Lösung 1 30 p.C. mehr Ferridacetat entstanden als in Lösung 4.

Um den Einfluss der Verdünnung oder mit anderen Worten: der vorhandenen Wassermenge deutlicher zu machen, füge ich hier eine Tabelle über die Zusammensetzung der besprochenen essigsauren Ferridammonsulfatlösungen bei.

Zusammensetzung der essigsauren Eisenalaunlösungen.

Lösung	Eisenalaun		Essigsäurehydrat	Wasser	auf Alaun		auf 1 C.C. Essigsäure
					1 Grm.	1 C.C.	
	Grm.	C.C.	C.C.	C.C.	kommen Wasser		
VII, 7	0,965	ca. 0,5	3,75	ca. 96	ca. 100	ca. 200	26
6	9,65	„ 5,0	5,0	„ 90	„ 9,3	„ 18	18
2	19,30	„ 10,0	10,0	„ 80	„ 4,1	„ 8	8
5	9,65	„ 5,0	12,5	„ 83	„ 8,5	„ 17	6,6
1	19,30	„ 10,0	25,0	„ 65	„ 3,4	„ 6,5	2,7
4	9,65	„ 5,0	25,0	„ 70	„ 7,2	„ 14	2,8
3	9,65	„ 5,0	37,5	„ 58	„ 6,0	„ 12	1,6

Wenn wir von der Gegenwart des Ammonsulfats (welches wir später als Bundesgenosse des Wassers kennen lernen werden) im Eisenalaun absehen, so haben wir in den vorliegenden 7 Lösungen Schwefelsäure, Eisenoxyd, Essigsäure und Wasser in Action.

Schwefelsäure und Eisenoxyd geben eine im wasserfreien Zustande sehr stabile Verbindung. Durch zugesetztes Wasser werden die Atome der Schwefelsäure und des Eisenoxyds räumlich getrennt und die gegenseitige Anziehungskraft muss im quadratischen Verhältniss der räumlichen Auseinanderrückung abnehmen. Diese Abschwächung der chemischen Verwandtschaft wird noch gesteigert durch die Verwandtschaft des Wassers zum Eisenoxyd und der Schwefelsäure; in dem Masse, als diese von einander gerückt werden, kommen sie in innigere Berührung mit dieser grösseren Wassermasse; es entsteht ein immer mehr gewässertes Eisenoxydsalz mit abnehmendem Schwefelsäuregehalt und ein immer mehr gewässertes Schwefelsäuresalz mit abnehmendem Eisenoxydgehalt.

Die Verwandtschaft des Eisenoxyds zur Essigsäure ist geringer als die zur Schwefelsäure. Ferridacetat verliert schon bei freiwilligem Verdunsten seiner (essigsauren) Lösung einen grossen Theil der Säure und wird bei Verdünnung mit Wasser bei weitem schneller zersetzt als das Sulfat.

Wenn in einer Lösung, welche Eisenoxyd, Schwefelsäure und Essigsäure enthält, das Eisenoxyd zur Hälfte als Sulfat, zur Hälfte als Acetat auftreten soll, wie es nahezu in Lösung VII, 3 der Fall ist, so muss die Menge der Essigsäure ein Vielfaches von der der Schwefelsäure sein; in unserem Falle kommen in runder Zahl 10 At. der ersteren auf 1 At. der letzteren. Dadurch sind die Atome des Eisenoxyds und der Schwefelsäure räumlich so weit getrennt, die des Eisenoxyds und der Essigsäure aber in so innige Berührung mit einander gerückt, dass die ursprünglich sehr verschiedenen Anziehungen ins Gleichgewicht gebracht sind.

Bei zehnfacher Verdünnung mit Wasser, vgl. Lösung VII, 7, wird die Verwandtschaftskraft des Acetats in grösserem Verhältniss gelockert, als die des Sulfats und es erfolgt eine Rückbildung dieses letzteren.

Das Gleiche geschieht bei sehr gesteigerter Concentration; wenn man eine concentrirte Lösung von Ferridsulfat mit 32 At. Essigsäurehydrat vermischt, bildet sich kein Acetat,

sondern das Sulfat scheidet sich als Fällung aus, der Essigsäure das Wasser überlassend.

In Lösung VII, 5 mit gleicher Alaunmenge, als 3 aber nur $^1/_3$ Essigsäure ist absolut: über die Hälfte weniger, relativ zur Essigsäure: $^4/_3$ mehr Acetat entstanden.

Sowohl nach Zusammensetzung als Wirkung steht Nr. 4 zwischen Nr. 3 und 5.

Nr. 1 unterscheidet sich von Nr. 5 durch über die Hälfte geringeren Wassergehalt; bei diesem hat die Essigsäure relativ zu sich am stärksten gewirkt.

Ganz gleichen Effect des Wassergehaltes beobachten wir zwischen den Lösungen 6 und 2; in beiden Fällen ist die Wirkung der Essigsäure um 17 p.C. gestiegen, bei Verminderung des Wassers auf etwas unter die Hälfte.

In der bevorstehenden Discussion ist von der Annahme ausgegangen worden, dass die Essigsäure kein basisches, sondern nur neutrales Ferridacetat gebildet habe. Diese Annahme kann nicht ganz richtig sein, wenn nicht, was ziemlich unwahrscheinlich ist, Essigsäure die Entstehung von basischem Ferridsulfat mehr begünstigt als Wasser.

Wir finden nämlich, dass die wirksame Säule der essigsauren Lösung VII, 2 fast nur $^1/_4$ (genauer $^{1468}/_{5131}$) von derjenigen der wässrigen Lösung V beträgt, aber nach dem Bedarf an ergänzender Kobaltlösung nahezu die Hälfte (genauer $^{74}/_{152}$) so viel basischen Ferrids enthält. Die Alaungehalte sind gleich, der Wassergehalt in V um $^1/_8$ grösser als in VII, 2.

Es ist daraus zu schliessen, dass ausser neutralem Acetat, trotz freier Essigsäure und Schwefelsäure, auch basisches Acetat vorhanden ist, und zwar nicht nur in Nr. 2, sondern auch in Nr. 6, 5, 1 und 7.

Dass Nr. 3 und 4 etwas weniger roth als reines Ferridacetat sind, beruht vielleicht weniger auf Gegenwart von basischem Ferrid als specifischer schwach grünlicher Färbung des beigemengten neutralen Ferridsulfats.

In die S. 196 gegebene Zusammenstellung der unmittelbaren Versuchsresultate ist die Lösung VI, c aufgenommen, welche in der Zusammensetzung von der Lösung V sich dadurch unterscheidet, dass sie reines Ferridsulfat, nicht gemengt mit Ammonsulfat, enthält. Die Farbennüance ist gleich, dagegen die Intensität der Alaunlösung um $^1/_4$ grösser als diejenige der reinen Sulfatlösung, woraus hervorzugehen scheint, dass Ammonsulfat die Verbindung zwischen Eisenoxyd und Schwefelsäure in ähnlicher Weise lockert als diess Wasser thut.

Ich habe den Gegenstand etwas weiter verfolgt; meine zeitherigen Beobachtungen sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst mit Berechnung auf Nr. V als Einheit:

Wässerige Lösung von		Atom Eisen in 100 C.C.		Atomconstante		Intensität	
Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat
—	VI	—	0,1861	—	2,65	—	0,377
—	VIc	—	0,0421	—	1,25—1,18	—	0,80—0,85
V	—	0,0400	—	1,00	—	1,00	—
—	VIb	—	0,0285	—	0,974	—	1,03
Vb	—	0,0267	—	0,81	—	1,23	—
—	VIa	—	0,0186	—	0,808	—	1,24
Va	—	0,0040	—	0,364	—	2,75	—

Die Lösungen des reinen Ferridsulfats sind durchgehends weniger intensiv, demnach weniger zersetzt, als die des Ferridammonsulfats. Es steigt jedoch bei 10facher Verdünnung die Intensität und Zersetzung der (sehr concentrirten) Sulfatlösung auf das 3,3fache, diejenigen der (verdünnteren) Alaunlösung nur auf das 2,75fache, wonach das Ammonsulfat bei grosser Verdünnung indifferent zu werden scheint.

Die Frage, ob der eben behandelte Unterschied zwischen Lösungen des Ferridammonsulfats und reinen Ferridsulfats auch bei Bildung von Ferridacetat durch zugesetzte Essig-

säure zur Geltung komme, ist durch einige Versuche folgendermassen entschieden worden:

Essigsaure Lösung von		Atom Eisen in 100 C.C.		Atomconstante		Intensität	
Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat	Alaun	Sulfat
—	VId	—	0,021	—	0,200	—	5,0
VII, 3	—	0,020	—	0,166	—	6,0	—
—	VIe	—	0,0021	—	0,206	—	4,9
VII, 7	—	0,0020	—	0,200	—	5,0	—

Bei einem Gehalt von 0,02 At. Eisen (H = 1 Grm.) in 100 C.C. zeigen die essigsauren Lösungen genau dieselben Intensitätsverschiedenheiten als die wässrigen Lösungen. Bei zehnfacher Verdünnung sind sie dagegen fast ganz gleich intensiv, weil die Verdünnung auf die Intensität der reinen Sulfatlösung fast gar nicht einwirkt, dagegen die der Alaunlösung von 6 auf 5 herabdrückt.

Es ist hiernach ein intimer Zusammenhang zwischen der Einwirkung des Wassers und derjenigen der Essigsäure auf reines Ferridsulfat und das mit Ammonsulfat vergesellschaftete nicht zu verkennen.

Das Wasser lockert den Zusammenhang zwischen Eisenoxyd und Schwefelsäure in oben erwähnter Weise. In derselben Richtung wirkt anfänglich das Alkalisulfat des Alauns, indem es theilweise in Bisulfat übergeht; bei starker Verdünnung scheint letzteres wieder in Monosulfat und gewässerte Schwefelsäure zu zerfallen. Die hinzukommende Essigsäure findet bereits den Zusammenhang zwischen Eisenoxyd und Schwefelsäure geschwächt, tritt als ein neuer Schwerpunkt für die Anziehungskraft des Eisenoxyds auf und ruft eine neue Gleichgewichtslage der Atome hervor.

Die hierdurch veranlassten Reactionen sind ebensowohl von der herrschenden Temperatur abhängig als sie zum Abschluss eine gewisse Zeit beanspruchen. In den oben beschriebenen Versuchen hat die Temperatur nur wenig zwischen 17 — 20° C. geschwankt. Der Einfluss der Zeit dagegen ist

noch nicht näher erörtert worden; er scheint nur in den wässrigen, nicht in den essigsauren Lösungen von solcher Bedeutung zu sein, dass je nach dem Alter der Lösungen das Intensitätsverhältniss derselben sich ändert. Nach einer gewissen Zeit scheidet sich aus den sehr verdünnten Lösungen basisches Eisensalz unlöslich ab.

XXXI.

Ueber einige chromatische Verhältnisse des Annattos, Ferridacetats und Kaliumbichromats.

Von

Prof. A. Müller in Stockholm.

Von der neuerdings in Milchwirthschaften vielfach in Anwendung gekommenen Orlean- oder Annattolösung war mir theils eine in Schweden dargestellte, theils eine aus England („Nicholl's fluid annatto") bezogene Probe zur Untersuchung übergeben worden. Beide Proben bildeten eine tief braungelbe Lösung mit dem eigenthümlich urinösen Geruch; beim Umschütteln in farbloser Glasflasche erschien die eben benetzte Glaswand satter gelb nach der englischen, als nach der schwedischen Probe, woraus, bei Annahme gleicher Flüssigkeit*), auf grössere Intensität der ersteren zu schliessen war. Nach gleich starker Verdünnung mit Wasser war die schwedische Probe unverkennbar schwächer gefärbt als die englische.

Das spec. Gew. des englischen Annatto war 1,105, des schwedischen 1,166, beide bei ungefähr 16° C.

Beide waren stark alkalisch, durch überwiegendes Kalihydrat; durch Säuren wurden sie gefällt. Die Fällung gab mit Schwefelsäurehydrat die für Orlean charakteristische Blaufärbung.

Der alkalimetrische Werth des englischen wurde = 6,3, der des schwedischen = 7,8 p.C. Kaliumoxyd (KO) gefunden.

*) Bei verschiedener Consistenz würde ein Schluss auf den Farbengehalt trügerisch sein.

Beide Annattoproben waren zu concentrirt für die chromometrische Analyse in meinen Apparaten und wurden desshalb mit Wasser auf das 15-fache Volum, das englische Annatto dann zu einem Theil abermals auf das 5-fache, also im Ganzen auf's 75-fache verdünnt. Nach 4-tägiger Verwahrung in einem ungeheizten Zimmer gelangten sie den 12. December 1866 zur Analyse.

Ich benutzte die Gelegenheit, die beiden Annattoproben nicht blos unter sich chromatisch zu vergleichen, sondern auch ihr Verhältniss zu den von mir bereits früher untersuchten verwandten Farblösungen des Ferridacetats, Extractbrauns und der Chromsäure zu ermitteln.

Zur chromatischen Neutralisation dienten theils *Complementärcombinationen* (von buntem Glas) für Ferridacetat und Caramel (braunen Zuckersyrup),

theils eine *ammoniakalische* Lösung von *Kupfervitriol*, nämlich die früher erwähnte VII, 5, mit 0,024 Atom Kupfer (H = 1 Grm.) und 0,040 Atom „freiem" Ammoniak in 100 C.C. Lösung.

Als homogochromatische Vergleichslösungen wählte man theils stark saures

Ferridacetat (XI), erhalten durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit starker Essigsäure und mit einem chromometrischen Werth von 0,003356 Atom F_2O_3 in 100 C.C., theils mehrere

Kaliumbichromatlösungen, nämlich I f, wässrige Lösung von 0,0004487 Atom KCr_2O_7 in 100 C.C.

I d, 0,000673 Atom KCr_2O_7 mit verdünnter Schwefelsäure von 1,1 p.C. SO_3-gehalt auf 100 C.C., und

I h, eine 20-fache Verdünnung von I d mit Wasser, also mit 0,00003343 Atom KCr_2O_7 in 100 C.C.

Die verbleibenden Farbenreste wurden theils durch eine *Kobalt-*, theils *Nickelvitriollösung* beseitigt,

erstere II b, enthielt in 100 C.C. 0,16 Atom Kobalt mit nahezu 5 p.C. freier Schwefelsäure,

letztere I a 0,20 Atom in neutraler Lösung.

Die Auffindung des Neutralisationspunktes wurde durch

Einschaltung einer sehr schwach blauen Contrastscheibe erleichtert.

Zur Verdeutlichung meiner Untersuchungsmethode gebe ich in der beigelegten Tabelle eine vollständige Abschrift der gemachten Aufzeichnungen (S. 208).

Zum Verständniss der Tabelle sei Folgendes erwähnt:

Die erste Columne giebt die Stunde der Beobachtung an; es geschieht diess sowohl, um die Reihenfolge der Beobachtungen als den Einfluss des Sonnenstandes auf die Färbung zu zeigen.

Die Correctionen der 6. Columne entspringen aus der Stellung des Indexröhrchens zum Scaleneylinder; — 1,08 Mm. z. B. bedeutet, dass der Nullpunkt des Nonius 1,08 Mm. über dem Nullpunkt der Millimeterscala steht, wenn die Bodenplatten des Indexröhrchens und des Objectcylinders sich berühren, dass also die Unterfläche der Bodenplatte des Indexröhrchens 1,08 Mm. unter der Oberfläche der Bodenplatte des Objectcylinders sich befinden würde, wenn die Nullpunkte des Nonius und der Millimeterscala zusammenfallen. + 80,1 Mm. dagegen bedeutet, dass bei Coïncidenz der genannten Nullpunkte der kürzeste Abstand der beiden Bodenplatten 80,1 Mm. beträgt, dass also das Indexröhrchen 80,1 Mm. tiefer als bei der Coïncidenz der beiden Nullpunkte eingeschoben werden müsste, um auf der Bodenplatte des Objectcylinders aufzutreffen. Man liest um die Minusgrössen zu hoch, um die Plusgrössen zu niedrig ab und muss eben danach corrigiren.

Als „gefunden" gilt die Correction, wenn der Abstand zwischen den Bodenplatten des Indexröhrchens und des Objectcylinders während der chromometrischen Beobachtungen ermittelt worden ist; als „berechnet", wenn sie aus früheren Bestimmungen über die Dimensionen des Apparates und seiner Theile, im Zusammenhang mit den jeweilig „gefundenen" Correctionen, abgeleitet worden ist. Für derartige Berechnungen hat man in besonderen Tabellen die relative Höhe der Bodenplatte der vorhandenen Objectcylinder, sowie die Länge sowohl der verschiedenen Indexröhrchen, als der „Verlängerungscylinder" übersichtlich einzutragen.

Sollte der erste und letzte Strich des Nonius nicht genau

mit den entsprechenden Strichen der Scala coïncidiren, so muss natürlich auch für diesen Fehler eine Correction, wenigstens für sehr intensive Farbenlösungen, eintreten.

Die Höhe der in Anwendung gekommenen „Ergänzungsfarbe" hat hier, wie früher, aus der Anzahl der in einem calibrirten Objectcylinder eingemessenen C.C. Lösung berechnet werden müssen; leider ist diese Methode nicht nur beschwerlich, sondern auch wegen Langsamkeit weniger genau als Einstellung mittelst eines Indexröhrchens oder massiven Glascylinders sein würde.

Bei Untersuchung des 15-fach verdünnten englischen Annatto, 11 Uhr, ist in der Columne des „Farbenrestes" bemerkt: „stark abschattirt". Es erschien nämlich bei der verzeichneten tiefsten Einstellung des Indexröhrchens, ohne Benutzung einer Contrastplatte, das Gesichtsfeld an der einen Kante kaum gelblich, fast weiss, an der entgegengesetzten aber tief dunkelblau, mit allmählicher Verwaschung der Färbungsextreme. Bei kaum merklicher Hebung (0,01 Mm.?) des Indexröhrchens trat die gleiche Farbenerscheinung für Gelb ein. Ursache dieser Erscheinung ist ein Mangel im Parallelismus der Bodenplatten des Indexröhrchens und des Objectcylinders, meist in Folge einer etwas parallactischen Stellung des Indexröhrchens. Bei sehr intensiven Lösungen braucht die grösste Abweichung vom Parallelismus nicht einmal 0,01 Mm. zu betragen, um gleichwohl sehr starke Farbencontraste zu veranlassen. In solchen Fällen ist es richtiger, den Neutralisationspunkt nicht aus dem Mittel zweier Contrastbeobachtungen, sondern einseitig aus der höheren abzuleiten.

Unter den Messungen der Chromsäurelösungen ist die der Lösung I h als Beispiel für Messungen sehr verdünnter Lösungen hier aufgenommen worden. Zur vollen Neutralisation von 11,8 Mm. Kupferlösung VII, 5 und 5,3 Mm. Kobaltlösung II b würde eine über 650 Mm. hohe Säule der Lösung I h erforderlich gewesen sein.

Durch Anwendung der mehr Licht verschluckenden Glascombination wurde der Bedarf auf $^2/_3$ herabgedrückt; von diesem sind aus Rücksichten auf die Construction des Chromometer B abermals zwei Dritttheile durch die einge-

Chromatisches Verhältniss von Annato zu Ferridacetat und I

Sonnenaufgang 9 Uhr 20 Minuten. Himmel ausnehmend rein bis nach 12 Uh
den Himmel nahezu ganz überzog

Beobachtungsstunde	Analyt. Object: Name	Analyt. Object: Gehalt	Chromometer	Objectcylinder	Correction	Complementirende: Hauptfarbe	Complementirende: Ergänzungsfarbe
10 Uhr	Ferridacetat XI	0,003356 Atom Fe_2O_3 in 100 C.C.	Chromometer A.	II	— 6,25 Mm. Siehe 1/4 12 Uhr	Neuere Ferridacetat-Combination	
1/4 11 Uhr	Schwed. Annatto verdünnt	1/15		G	— 7,6 Mm. ber.	Caramelcombination III	
	Englisches Annatto verdünnt	1/75		F	— 6,88 Mm. ber.		
1/2 11 Uhr						11,84 Millim. Ammoniakal. Kupfervitriollösung VII, 5	Kobaltvitriol IIb: 2,38 M / 3,12 M
3/4 11 Uhr	Schwed. Annatto verdünnt	1/15		G	— 7,16 Mm. ber.		3,33 Mr
11 Uhr	Englisches Annatto verdünnt	1/15		F	— 6,88 Mm. gef.		3,86 Mr
1/4 12 Uhr	Ferridacetad XI	0,003356 Ac. Fe_2O_3 in 100 C.C.		II	— 6,25 Mm. gef.	Neuere Ferridacetatcombination	

mbichromat nach den Beobachtungen vom 12. December 1866.

? Uhr stand die Sonne zwischen 2 leichten Schleierwolken, welche allmählich ber nach 3 Uhr wieder verschwanden.

Einstellung abgelesene	Einstellung Mittelwerth	neutralisirte Objectsäule	Constante	Einstellungsfarbe	Farbenrest	Helligkeit
28,5 Mm. 29,3 „ 28,7 „ 29,0 „	28,87 Mm.	22,6 Mm.	Atomconst. 0,0759	blau gelb bläulich gelblich	schwach-röthlich	licht-schwach
8,5 Mm. 8,4 „	8,45 Mm.	1,29 Mm.	Constante 0,086	gelb blau	grün	gute Helligkeit
8,55 Mm. 8,68 „	86,15 Mm.	1,72 Mm.	Constante 0,0232	blau gelb		
9,05 Mm. 9,15 „	9,10 Mm.	2,22 Mm.	Constante 0,030	bläulich gelblich	schwach grünlich	
9,05 Mm.	—	—	—	bläulich	kaum grünlich	
9,05 Mm. 9,18 „	9,115 Mm.	2,24 Mm.	Constante 0,030	blau gelb	sehr rein	
8,70 Mm. 8,85 „	8,775 Mm.	1,615 Mm.	Constante 0,108	blau gelb	schwach grünlich	
8,65 Mm. 8,73 „	8,69 Mm.	1,53 Mm.	Constante 0,102	blau gelb	schwach röthlich	
7,35 Mm. 7,34 „	7,35 Mm. —	0,47 Mm.	Constante 0,031	gelb blau	stark abschattirt	
30,22 Mm. 29,09 „ 29,6 „	29,63 Mm.	23,4 Mm.	Atomconst. 0,0784	gelb blau neutral	schwach röthlich	licht-schwach

Beobachtungsstunde	Analyt. Object: Name	Analyt. Object: Gehalt	Chromometer	Objectcylinder	Correction	Complementirfe: Hauptfarbe	Complementirfe:	
1/4 12 Uhr	Ferrid-acetat XI	0,003356 Ac. Fe_2O_3 in 100 C.C.	Chromometer A.	II	— 6,25 Mm. gef.	11,84 Mm. Amm.-Kupfer-vitriollösung VII,5	Nickelvitriol Ia	3,(3,(
12 Uhr	Kalium-bichromat I, f.	0,000449 Atom Salz in 100 C.C.		III	— 6,60 Mm. ber.	11,84 Millim. Ammoniakal-Kupfervitriollösung VII,5		5, 5,1
1/2 1 Uhr	Kalium-bichromat I, d,	0,000673 Atom Salz in 100 C.C.		G	— 6,17 Mm. ber.		Kobaltvitriollösung IIb	5,32
3/4 1 Uhr	Kalium bichromat I, f.	0,000449 Atom Salz in 100 C.C.	Chromometer B.	III	— 1,08 Mm. ber.	Neuere Ferridacetatcombination		
1 Uhr	Kalium-bichromat I, h.	0,0000336 Atom Salz in 100 C.C.		4. Verlangerung	— 0,4 Mm.ber. + 80,5 Mm. ber. 80,1 Mm. ber.			6,1
	plus 19,55 Mm. I, f.							
1/2 2 Uhr	Ferrid-acetad XI	0,003356 At. Fe_2O_3 in 100 C.C.		II	— 0,73 Mm. ber.			
—	—	—		IV	— 1,09 Mm. gef.	—		—

Einstellung abgelesene	Einstellung Mittelwerth.	neutralisirte Objectsäule	Constante	Einstellungsfarbe	Farbenrest	Helligkeit
36,7 Mm. 37,1 „	37,05 Mm.	30,80 Mm.	—	bläulich gelblich	röthlich	sehr düster, Farben schwer zu erkennen
36,9 Mm. 37,0 „	37,50 Mm.	31,25 Mm.	Atomconst. 0,1048	gelb blau	grau	
51,5 Mm.	—	—	—	—	grünlich	
52,2 Mm. 53,3 „	52,75 Mm.	46,15 Mm.	—	blau gelb	schwach grünlich	
52,5 Mm. 53,3 „ 53,0 „	52,9 Mm.	46,3 Mm.	Atomconst. 0,0208	bläulich gelblich kaum gelbl.	reine Neutralisation	gute Helligkeit
38,2 Mm. 39,1 „ 39,7 „	39,0 Mm.	32,83 Mm.	Atomconst. 0,022	blau gelblich gelb		
30,2 Mm. 32,0 „ 31,0 „	31,1 Mm.	30,02 Mm.	Atomconst. 0,0135	blau gelb neutral		sehr hell
65,0 Mm. 66,0 „ 62,0 Mm.	65,0 Mm.	145,1 Mm. (19,55 I f.)	Atomconst. 0,01365	neutral gelblich bläulich		gut
23,2 „ 23,6 „ 22,8 „	23,2 Mm.	22,47 Mm.	Atomconst. 0,0754	neutral gelblich bläulich	graulich	düster
—	—	—	—	—	—	—

schalteten 19,5 Mm. der concentrirteren Chromsäurelösung If gedeckt worden, natürlich ist damit für Lösung Ih die Grenze der Beobachtungsfehler im Verhältniss von 2 zu 9 gestiegen.

Nach diesen, Methode und Apparat betreffenden Bemerkungen gehen wir zur Prüfung des sachlichen Inhalts der Tabelle über und besprechen zuvörderst

1) *den Chromatismus des Sonnenlichts.*

Die Wahl des Ferridacetats als Vergleichsobject für Annatto ist vorzüglich durch den Wunsch bedingt worden, Materialien zu sammeln, nach welchen die Färbung des Sonnenlichts zu verschiedenen Zeiten beurtheilt werden könnte. Es liegen hier drei Beobachtungen vor, nämlich von 10, $^1/_4$12 und $^1/_4$2 Uhr, mit den Atomconstanten 0,0759, 0,0784 und 0,0754.

Die Messung erfolgte mittelst einer constanten blauen Glascombination; wir müssen also schliessen, dass die Färbung des Sonnenlichts $^1/_4$12 Uhr blauer gewesen ist, als 10 und $^1/_4$2 Uhr, und zwar vorwaltend wegen des verschiedenen Sonnenstandes. Die Sonne erschien (nach meiner Uhr) 9 Uhr 20 Minuten über dem Horizont und hatte sich um 10 Uhr noch nicht viel darüber erhoben. Um $^1/_4$12 Uhr stand sie freilich, zufolge der Jahreszeit, auch nicht eben hoch am Himmel, aber war jedenfalls als aus dem Bereich der Morgenröthe zu betrachten. $^1/_4$2 Uhr stand sie wiederum tiefer, obwohl noch nicht so, als bei der ersten Beobachtung. Dass sie um diese Zeit ($^1/_4$2 Uhr) ebenso gelb als drei Stunden früher erschien, muss von der geringeren Reinheit der Luft abgeleitet werden. Die niedrigste Atomconstante verhält sich zur höchsten an diesem Tage wie 754 = 1 : 1,04. Am Vormittag des letztvergangenen 23. August 1866 war mit derselben Complementärcombination die neutralisirende Säule der Ferridacetatlösung IV zu 8,34 Mm., also die Atomconstante zu $\frac{0{,}808}{80} \times 8{,}34 = 0{,}0842$ und somit 1,117mal grösser als im Minimum des 12. December 1866 gefunden worden. Am 13. Februar dieses Jahres ergab sich die Atomconstante des Ferridacetats zu 0,0818 und am 18. April zu 0,0844, an letzterem Tage

also fast identisch mit der Beobachtung vom 23. August vorigen Jahres. Weitere Mittheilungen bleiben für später vorbehalten.

2) Das *gegenseitige chromatische Verhältniss der beiden Annattolösungen* ist doppelt bestimmt worden, mit Hülfe sowohl der für Caramel abgepassten Glascombination III als der combinirten Kobalt- und Kupferlösungen.

Bei Complementation mit den Metalllösungen zeigte sich das englische Annatto etwas röther als das schwedische, indem letzteres mit der Complementärfarbe des ersteren einen schwach grünlichen Farbenrest gab. Sieht man hiervon ab, so ist das gefundene Intensitätsverhältniss zwischen dem englischen 75-fach verdünnten und dem schwedischen 15-fach verdünnten Annatto wie 1,615 zu 2,24 oder, auf unverdünnte Lösungen reducirt, gleich $0{,}108 : 0{,}030 = 100 : 28$, letzteres unter der Annahme, dass das Verdünnungswasser keinen andern Einfluss auf die Farbe, als den einer räumlichen Vertheilung ausübt, dass also die Constante der käuflichen concentrirten Annattolösung durch die hier benutzte Verdünnung nicht verändert wird, oder, was praktisch noch wichtiger ist, dass die in sehr viel stärkerer Verdünnung in Käse oder Butter niedergeschlagenen Farbenmengen proportional den eben berechneten Intensitäten sind. Inwieweit diese Voraussetzung richtig ist, kann nur durch eine eingehende Untersuchung über den Chromatismus des Orleanfarbstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln entschieden werden. Die oben aufgeführte Messung des nur 15-fach verdünnten englischen Annatto ist wegen allzugrosser Concentration nicht ganz zuverlässig, deutet aber doch unverkennbar auf ziemliche Farbenconsistenz bei Verdünnung hin.

Die für Caramel abgepasste Glascombination neutralisirte die Annattofarbe nicht vollständig, sondern liess einen grünen Farbenrest; nichtsdestoweniger stimmen die auf möglichst gleichen Fasbenrest basirten Messungen recht gut mit derjenigen, welche bei vollkommener Farbenneutralisation mittelst der Metalllösungen erhalten worden sind; es wurde nämlich das Intensitätsverhältniss des englischen und schwedischen Annatto gefunden wie 100 : 27 statt wie oben 100 : 28.

3) *Die für die Chromsäurelösungen gefundenen Intensitätswerthe* zeigen, dass Zusatz von Schwefelsäure zu Kaliumbichromat die Intensität etwas, doch nicht bedeutend, abschwächt, indem die Intensitäten

der wässrigen Lösung f	sich verhalten wie		1,000
der schwächer*) schwefelsauren d		zu	1,022
und der stärker schwefelsauren h		zu	1,038

Die hierüber angestellten ausführlichen Untersuchungen werden Gegenstand einer besonderen Abhandlung sein.

4) *Ein Vergleich, der an complementirenden Glasplatten einerseits, und Metallösungen andererseits gefundenen Constanten* lehrt, dass letztere für Annatto die 1,27- und für Chromsäure die 1,54-fache Farbenmenge haben, in Untersuchung nehmen lassen. Der Grund liegt darin, dass die mir bisher zugänglichen Farbengläser hauptsächlich wegen Unreinheit der Oberfläche bei Weitem mehr Licht absorbiren, als die zwischen reinstem Spiegelglas eingeschlossenen Metalllösungen. Bezüglich des Unterschiedes, welcher zwischen der gläserneu Caramel- und Ferridacetatcombiuation hervortritt, ist zu bemerken, dass erstere intensiver ist als die letztere und zwar so, dass jene bei niedrigem Sonnenstand (also geschwächtem Licht) ein sehr lichtschwaches und dunkles Neutralisationsbild giebt, während umgekehrt das der Ferridacetatcombination bei hohem Sonnenstande (also gesteigertem Licht) zu lichtstark und blendend ist.

5) Für *Berechnung des chromatischen Abstandes zwischen Kaliumbichromat und Ferridacetat* liegeu zweierlei Bestimmungen vor, die nur mit Zuziehung einer gläsernen Combination, die andere nur mit Metalllösungen ausgeführt. Aus der ersteren Bestimmung folgt, dass 0,0754 At. Ferridacetat coloräquivalent sind mit der Summe von 0,01347 At. Kaliumbichromat (I f) plus 0,976 At. Kobaltvitriol, alle Verbindungen in gleichem Volum und gleicher Flüssigkeitssäule.

Bemerkenswerth hiebei ist, dass Ferridacetat mehr Licht verschluckt, als die coloräquivalente Menge Kaliumbichromat plus Kobaltvitriol.

---

*) relativ zur Chromsäure.

Das Ferridacetat verdankt diesem Umstande seinen bräunlichen und gesättigteu Farbenton; es scheint in seinem Innern eine lichtabsorbirende Complementation zweier oder mehrerer Farbestrahlen stattzufinden.

Die Messungen mit ammoniakalischer Kupfervitriollösung statt der Complementärglascombination ergeben aus den 2 Gleichungen:

$$0{,}1048\,(\ddot{\dot{F}}e\bar{A}_3) + 0{,}72\,(\dot{N}i\ddot{S}) + 0{,}284\,(\dot{C}u\ddot{S}H_3N) = 0$$

und

$$0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 0{,}851\,(\dot{C}o\ddot{S}) + 0{,}284\,(\dot{C}u\ddot{S}H_3N) = 0$$

dass

$$0{,}1048\,(\ddot{\dot{F}}e\bar{A}_3) + 0{,}72\,(\dot{N}i\ddot{S}) = 0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 0{,}851\,(\dot{C}o\ddot{S}).$$

Wie oben erwähnt, ist indess die Bestimmung der linken Seite der Gleichung nicht sehr zuverlässig, weil die Färbung des Neutralisationsbildes wegen zu grosser Verdunklung nicht sicher zu erkennen und auch die Lichtquelle nicht ganz constant war; die in die Gleichung eingeführte Nickelmenge ist zu niedrig, wie aus nachstehenden Berechnungen hervorgeht.

Durch Multiplication der mittelst Complementärplatte erhaltenen chromometrischen Gleichung:

$$0{,}0754\,(\ddot{\dot{F}}e\bar{A}_3) = 0{,}01347\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 0{,}976\,(\dot{C}o\ddot{S})$$

mit 1,54, d. i. dem Intensitätsverhältniss zwischen der gläsernen Complementärplatte und der parallelen ammoniakalischen Kupfervitriollösung (siehe oben §. 4) erhält man

$$0{,}116\,(\ddot{\dot{F}}e\bar{A}_3) = 0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 1{,}50\,(\dot{C}o\ddot{S}).$$

Zieht man hievon ab die Gleichung:

$$0{,}1048\,(\ddot{\dot{F}}e\bar{A}_3) + 0{,}72\,(\dot{N}i\ddot{S}) = 0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 0{,}851\,(\dot{C}o\ddot{S})$$

so verbleibt:

$$0{,}011\,(\ddot{\dot{F}}e\bar{A}_3) - 0{,}72\,(\dot{N}i\ddot{S}) = 0{,}65\,(\dot{C}o\ddot{S})$$

oder

$$0{,}011\,(\ddot{\dot{F}}e\bar{A}_3) = 0{,}65\,(\dot{C}o\ddot{S}) + 0{,}72\,(\dot{N}i\ddot{S}),$$

wonach 1 At. Ferridacetat coloräquivalent sein sollte mit einem Gemisch von 6 At. Kobaltsulfat und $6^1/_2$ At. Nickelsulfat, Summa $12^1/_2$ At. $\left.\begin{matrix}Co\\Ni\end{matrix}\right\}SO_4$

Unter günstigen Bedingungen ausgeführte directe Versuche haben aber gelehrt, dass die Coloräquivalenz mit Ferridacetat eine grössere Menge Nickel und eine kleinere Menge Kobalt-

sulfat, zusammen ungefähr die 17fache Atommenge des Ferridacetats, verlangt, worüber später ein Mehreres.

6) *Die chromatischen Abstände des Annatto vom Ferridacetat und Kaliumbichromat* lassen sich, da der Gehalt der Annattolösungen an reinem Farbstoff nicht bekannt ist, aus den vorliegenden Bestimmungen nur qualitativ berechnen.

Das Verhältniss zum Chromat wird ausgedrückt durch die Gleichung

$$x\,\text{Annatto} + 0{,}53\,(\dot{C}o\ddot{S}) = 0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 0{,}85\,(\dot{C}o\ddot{S})$$

also

$$x\,\text{Annattofarbstoff} = 0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 0{,}32\,(\dot{C}o\ddot{S}).$$

Auf unverdünntes englisches Annatto bezogen bedeutet vorstehende Gleichung, dass 0,03 Mm. dieser Farblösung coloräquivalent sind mit der Farbensumme von 1 Mm. einer Kaliumbichromatlösung von 0,0208 At. Salz plus 1 Mm. einer Kobaltsulfatlösung von 0,32 At. (H = 1 Grm.), beides in 100 C.C.

Hieraus ergiebt sich mit Zugrundelegung der Gleichung:

$$0{,}116\,(\ddot{F}e\bar{A}_3) = 0{,}0208\,(\dot{K}\ddot{C}r_2) + 1{,}50\,(\dot{C}o\ddot{S})$$

das chromatische Verhältniss zwischen Annatto und Ferridacetat zu

$$0{,}116\,(\ddot{F}eA_3) - (1{,}50 - 0{,}32)(\dot{C}o\ddot{S}) =$$
$$0{,}116\,(\ddot{F}e\bar{A}_3) - 1{,}18\,(\dot{C}o\ddot{S}).$$

Die untersuchten Annattolösungen sind demnach röther als Kaliumbichromat, aber weniger roth als Ferridacetat; das Minus in letzterer Richtung beträgt fast das Vierfache vom Plus in ersterer.

7) Nach Untersuchungen über *den Farbenabstand zwischen Chromsäure und Platinchlorid* zu schliessen, ist letzteres, bis auf ein sehr geringes Plus von Roth, coloräquivalent mit Annatto.

8) Aus der Prüfung des *Annatto mit der Caramelcomplementärplatte* erhellt, dass Caramelbraun nicht unbedeutend röther ist als Annatto. Die aus der gewöhnlich im Handel vorkommenden Orlean erhaltene (alkalische) Farblösung nähert sich jedoch in Nüance dem Caramelbraun und ist sonach wahrscheinlich durch Humussubstanz verunreinigt.

XXXII.

Ueber Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohres und über Darstellung der Titansäure in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen.

Von

G. Rose.

(Monatsber. d. Berl. Akad. März 1867.)

Berzelius beschreibt in seinem berühmten Werke „von der Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie", in dem Abschnitt von den Reagentien die Eigenschaft des Boräx mit gewissen Körpern zusammengeschmolzen, ein klares Glas zu geben, das bei der Abkühlung klar bleibt, aber wenn es gelinde in der äusseren Flamme erwärmt wird, vorzüglich durch abwechselndes hastiges Anblasen oder durch Flattern mit der äusseren Flamme undurchsichtig und milchweis wird, in einigen Fällen auch gefärbt erscheint. Er giebt diess an bei den alkalischen Erdarten, bei Yttererde, Beryllerde, den Ceroxyden, ferner bei der Zirkon-, Tantal- und Titansäure; doch ist dazu, wie er anführt, erforderlich, dass das Glas mit dem Oxyde bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist. Diese Erscheinung tritt aber nicht bloss bei dem Schmelzen gewisser Substanzen mit Borax ein, auch mit Phosphorsalz oder Soda geschmolzen geben manche Körper bei einem gewissen Sättigungsgrade oder bei einem bestimmten Hitzegrade in der inneren oder äusseren Flamme beim Erkalten plötzlich undurchsichtige Gläser; in dem Werke von Berzelius kann man viele Beispiele dieser Art finden, aber man kann die Erscheinung noch viel häufiger hervorbringen, als selbst hier angeführt ist. Wo Berzelius von dieser Erscheinung spricht, führt er sie nur an, um dadurch ein Mittel mehr zu haben, die Körper vor dem Löthrohr zu erkennen; die Ursache dieser Erscheinung giebt er nicht an. Ich habe gefunden, dass in all den Fällen, die ich untersucht habe, das Undurchsichtigwerden der Gläser bei der Schmelzung mit den Reagentien davon herrührt, dass in der geschmolzenen Masse sich Krystalle ausscheiden, die in den verschiedenen Fällen mehr oder weniger deutlich, in manchen Fällen aber überaus prachtvoll

sind. Da sie natürlich nur sehr klein sind, so kann man sie mit blossen Augen oder mit der Lupe nicht oder nur im Allgemeinen erkennen, ihre Form aber nicht näher bestimmen, und muss sie daher unter dem Mikroskop betrachten, und dazu das geschmolzene Glas, wenn es noch weich ist, mit der Zange zusammendrücken. Man kann auch das erhaltene Glas in Wasser oder einer Säure auflösen, die unaufgelöst gebliebenen Krystalle auf einer Glasplatte gesammelt für sich allein unter dem Mikroskop betrachten, und ist zu diesem Verfahren gezwungen, wenn das Glas durch die Menge der hinzugefügten Substanz so dunkel gefärbt ist, dass es auch zusammengedrückt nicht durchsichtig ist.

Die erhaltenen zusammengedrückten Glaskugeln kann man in kleinen Glaskölbchen aufbewahren, die aber mit Stöpsel verschlossen sein müssen, da manche der erhaltenen Gläser, z. B. die von Phosphorsalz an der freien Luft nach und nach Feuchtigkeit anziehen, oder besser noch ebenso wie die kleinen freigemachten Krystalle mit Canadabalsam zwischen zwei Glasplatten einschliessen und als mikroskopische Präparate aufbewahren.

Da diese Methode krystallisirte Körper darzustellen von denen, nach welchen man sie bisher dargestellt hat, verschieden ist, ferner nach ihr Körper krystallisirt erhalten werden können, die man bisher noch nicht in diesem Zustande, oder überhaupt noch gar nicht dargestellt hat, die Methode auch für die Bildung der vulkanischen Gebirgsarten im Grossen nicht ohne Bedeutung ist; so erlaube ich mir, der Akademie einige Beispiele von der Bildung solcher Krystalle vorzulegen und werde zuerst die Versuche anführen, die ich mit dem Verhalten der Titansäure vor dem Löthrohr angestellt habe, und dann noch die Versuche mit einigen anderen Substanzen folgen lassen.

Verhalten der Titansäure gegen Phosphorsalz vor dem Löthrohr.

Berzelius beschreibt diess Verhalten folgendermassen *).

„Von Phosphorsalz wird die Titansäure in der äusseren

*) Anwendung des Löthrohrs etc., 3. Aufl., S. 94.

Flamme zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst. Im Reductionsfeuer giebt sie ein Glas, das gelblich aussieht, so lange es heiss ist, das aber bei der Abkühlung sich röthet und eine schön blauviolette Farbe bekommt. Durch viel Titansäure wird die Farbe so tief, dass das Glas undurchsichtig wird, aber es wird dabei nicht emailähnlich (wie das Boraxglas). Die Farbe kann in der äusseren Flamme fortgeblasen werden. Die Reduction geschieht besser auf Kohle als auf Platindraht, aber erfordert auch auf der Kohle ein anhaltendes Feuer". Plattner*) giebt das Verhalten ebenso an.

Schmelzt man Titansäure mit Phosphorsalz in der Spitze der äusseren nicht leuchtenden Flamme, so ist es auffallend, wie schwer sie sich darin zu dem farblosen Glase auflöst. Sie dreht sich bei sehr geringem Zusatz beim Blasen in der Kugel herum, wird wohl nach und nach immer kleiner, aber es dauert eine lange Zeit, ehe sie verschwindet, und geht die hinzugesetzte Menge nur wenig über ein gewisses sehr geringes Maass hinaus, so ist es nicht möglich, alle Titansäure aufzulösen. In der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, und in der inneren leuchtenden Flamme erhitzt, verschwindet sie dagegen, auch in grösserer Menge zugesetzt sehr bald. In der inneren Flamme wird die Titansäure zu Titanoxyd reducirt, und das entstandene Oxyd aufgelöst, welches je nach dem grösseren oder geringeren Zusatz das Glas mehr oder weniger dunkel violblau färbt. Erhitzt man nun die Probe wieder in der äusseren Flamme, aber so, dass sie von der Spitze der blauen Farbe getroffen wird, ohne dass eine leuchtende Flamme erscheint, so wird das gebildete Titanoxyd wieder zu Titansäure oxydirt, und vollständig aufgelöst, so dass, wenn man nicht einen zu starken Zusatz genommen hat, ein ganz wasserhelles Glas entsteht. Bringt man dann diess wasserhelle Glas an die Spitze der äusseren Flamme, so sieht man bald die Kugel trübe werden und opalisiren, worauf sie bei fortgesetztem Blasen klar wird, aber einzelne feste Theile ausgeschieden enthält, die man sich in der Kugel herumbewegen sieht. Hat man einen starken Zusatz genommen, so

*) Die Probirkunst mit dem Löthrohr, 3. Aufl., S. 156.

wird die Kugel sogleich schneeweiss und undurchsichtig. Drückt man die heisse Kugel, wenn sie nur opalisirt, mit der Zange zusammen, und betrachtet man sie unter dem Mikroskop auch nur bei mässiger (140maliger) Vergrösserung, so sieht man, dass die Trübung von einer grossen Menge ganz kleiner durchsichtiger Krystalle herrührt, die einzeln neben einander liegen und den Raum stetig erfüllen; bei längerem Blasen werden sie grösser, häufen sich auch zum Theil zusammen und bilden kleine Aggregate. Bei ihrem Demantglanz blitzen sie in der unzusammengedrückten Kugel nach allen Richtungen, man erkennt sie schon mit der Lupe, wenn man auch ihre Form erst in dem zusammengedrückten Glase unter dem Mikroskop, hier aber mit aller Sicherheit bestimmen kann. Es sind durchsichtige quadratische Tafeln, wie sie unter den Formen der Titansäure nur beim Anatas vorkommen. Bei den grösseren Krystallen sieht man gewöhnlich, dass sie zwei oder mehrere Krystalle in paralleler Stellung eingeschlossen enthalten, was immer eine ruckweise fortschreitende Vergrösserung der Krystalle beweist, wie sie hier offenbar durch die wiederholte Erhitzung bewirkt worden ist. Da sie vollkommen durchsichtig sind, so kann man auch ihr Verhalten im polarisirten Licht untersuchen; sie geben so betrachtet Farben, und erweisen sich als doppelt brechende Krystalle. Hat man soviel Zusatz genommen, dass die Kugel in die Flammenspitze gebracht, gleich ganz trübe wird, so erscheint sie auch zusammengedrückt unter dem Mikroskop undurchsichtig, aber es finden sich oft noch einzelne kleine Stellen in der Masse, wo sie durchsichtig ist, Lücken in den Krystallaggregaten, und da sieht man auch in ihnen noch einzelne Krystalle oder erkennt sie an den Rändern der Aggregate.

Es kommt also ganz auf die Stelle in der äusseren Flamme an, in der man das Phosphorsalz schmelzt, ob man Krystalle von Anatas erhält oder nicht. Im Inneren derselben nahe der blauen Flamme geschmolzen, wird die entstehende Titansäure aufgelöst, und bildet mit dem Phosphorsalz nach dem Erkalten ein vollkommen durchsichtiges Glas; dasselbe Glas in der Spitze der äusseren Flamme geschmolzen, scheidet die

entstandene Titansäure grösstentheils in Krystallen aus. Offenbar ist diess nur eine Folge der geringen Hitze, die hier hervorgebracht werden kann, und daraus folgt auch, wie oben angeführt ist, dass in der Flammenspitze die Titansäure nur so schwer, und in so geringer Menge von dem Phosphorsalze aufgelöst wird.

Den ganzen Process kann man in umgekehrter Weise wiederholen. Schmelzt man das trübe Glas der Flammenspitze in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, so werden die entstandenen Krystalle wieder aufgelöst, das Glas wird wasserhell, und in der inneren Flamme violblau.

Man erhält indessen die Anataskrystalle nicht bloss, wenn man das Phosphorsalz in der Spitze der äusseren Flamme schmelzt, man kann sie unter Umständen auch in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, oder selbst auch in der inneren Flamme erhalten. Schmelzt man Titansäure mit Phosphorsalz in der inneren Flamme, so kann man nach und nach recht viel Titansäure hinzusetzen, ohne dass etwas davon unaufgelöst bleibt; das Glas wird immer dunkler violblau gefärbt, und erscheint zuletzt ganz schwarz, bleibt aber mit der Zange zusammengedrückt doch noch violblau und durchsichtig. Erhitzt man nun diess dunkle Glas in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, so hält es schwer, das Glas ganz wasserhell zu erhalten, aber ehe es noch alle Farbe verloren hat, sieht man schon feste Theile sich darin ausscheiden und Krystalle sich bilden, die an Grösse die in der Flammenspitze entstehenden übertreffen. Das Phosphorsalz kann also in der inneren Flamme mehr Titanoxyd aufgelöst enthalten, als in Titansäure umgeändert in der äusseren Flamme aufgelöst bleiben kann, so dass der Ueberschuss als Anatas in Krystallen ausgesondert wird.

In der inneren Flamme erhält man die Anataskrystalle ebenfalls, wenn man zu dem dunklen, zusammengedrückt noch durchsichtigen Glase der inneren Flamme noch mehr Titansäure hinzusetzt. Dieselbe wird nun nicht mehr aufgelöst, vertheilt sich aber in der Kugel, und geht nach einigem Blasen sämmtlich in den krystallisirten Zustand und zwar in Anatas über. Denn betrachtet man nun das erhaltene Glas zu-

sammengedrückt unter dem Mikroskop, so erkennt man in der dunkel violblauen Masse dieselben Anataskrystalle von der Grösse wie in der äusseren Flamme, wenn sie auch in der dunklen Umgebung nicht so deutlich zu erkennen sind und man daher, wenn man sie besser sehen will, das Glas, in welchem sie liegen, zuvor aufgelöst haben muss. Man erhält aber diese Krystalle, ob man zu dem Versuche chemisch dargestellte, also amorphe Titansäure oder feingepulverten Rutil oder Brookit oder Anatas genommen hat. Alle diese Substanzen werden in der inneren Flamme geschmolzen, zu Titanoxyd reducirt, und wenn das Phosphorsalz kein Titanoxyd mehr auflösen kann, im festen Zustande in Krystalle von Anatas umgewandelt.

Dasselbe geschieht auch in der äussereu Flamme an der Spitze der blauen. Hier werden alle diese Substanzen bis zu einem gewissen Grade aufgelöst, und ist der überschritten, nicht mehr aufgelöst, sondern unmittelbar in Anataskrystalle umgewandelt, und man kann sich hier noch besser und unmittelbarer von der Umwandlung überzeugen, da die Krystalle in dem wasserhellen oder fast wasserhellen Glase noch besser gesehen werden können, als in dem dunklen Glase der inneren Flamme. Die Titansäure, geht also, hiernach aus *einem* festen Zustand in den anderen über, ohne zuvor flüssig geworden zu sein, verhält sich also wie die dimorphen Körper, wenn sie aus einer Form in die andere übergehen und Pseudomorphosen bilden. Während aber die Pseudomorphosen Aggregate von Krystallen sind, die, weil sie sich nicht frei bewegen konnten, gewöhnlich unvollständig ausgebildet sind, sind hier die entstandenen Krystalle meistens um und um begränzt, und vollständig ausgebildet.

Die Krystalle von Anatas, die sich auf die angegebene Weise in der Spitze der äusseren Flamme, oder in der Mitte derselben an der Spitze der blauen Flamme, wenn man das dunkel violblaue Glas darin schmelzt, oder in der inneren oder äusseren Flamme bei einem Uebersehuss von Titansäure bilden, sind von derselben Art, obgleich sie doch auf sehr verschiedene Weise entstanden sind; denn im ersteren Falle scheidet sich die schon gebildete, im zweiten Falle die sich

eben bildende Titansäure in fester Form aus, und im dritten und vierten Falle wird pulverförmige Titansäure von sehr verschiedener Beschaffenheit, ohne vorher flüssig geworden zu sein, in Krystalle von bestimmter Form umgeändert.

Ebenso ist die Masse, in der dieselben Krystalle eingeschlossen sind, von sehr verschiedener Art, denn im ersten Falle besteht sie aus fast reinem Phosphorsalz, im zweiten und vierten Fall ist dieselbe mit Titansäure, und im dritten mit Titanoxyd gesättigt.

Es scheint mir diess Resultat ein gewisses geognostisches Interesse zu haben, da man dasselbe bei den vulkanischen Gebirgsarten im Grossen wahrnimmt. Feldspathkrystalle finden sich bei gewissen Gebirgsarten in einer Grundmasse eingeschlossen, die an Kieselsäure bald reicher bald ärmer als der Feldspath selbst ist, und die Feldspathkrystalle, die in dem Obsidian so häufig eingeschlossen sind, können eben so gut dadurch entstanden sein, dass die geschmolzene Trachytmasse, die erhärtet den Obsidian darstellt, dieselben beim Erkalten ausgeschieden hat, als auch dadurch, dass sie unaufgelöst gebliebene Theile in fester Form in Feldspath umgewandelt hat. Die Analogie mit den vulkanischen Gebirgsarten kann aber noch weiter verfolgt werden; sie zeigt sich auch in der Schalenbildung, die bei den in dem Phosphorsalz eingeschlossenen Anataskrystallen eben so vorkommt, wie bei den Leucitkrystallen in den Laven vom Vesuv, oder bei den Oligoklaskrystallen in dem Trachyt des Esterelgebirges.

Verhalten des Titaneisenerzes, Eisenglanzes und Magneteisenerzes gegen Phosphorsalz.

Dieselben schönen Anataskrystalle wie bei der Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz entstehen nun auch, wenn man statt deren Titaneisenerz anwendet. Schmelzt man dasselbe mit Phosphorsalz in der inneren Flamme, so erhält man, wie Berzelius angiebt, ein Glas von bräunlichrother Farbe, dessen volle Intensität erst hervortritt, wenn das Glas ganz kalt geworden ist. Diese rothe Farbe ist das Kennzeichen, woran man das Titaneisenerz vor dem Löthrohr erkennt und von dem Magneteisenerz unterscheidet. Bei

stärkerem Zusatz erscheint die Kugel schwarz und metallisch glänzend, und, nachdem sie zusammengedrückt ist, röthlichbraun. In der äusseren Flamme wird die Kugel gelblichgrün, und beim Erkalten hellbraun. Hat man einen starken Zusatz genommen, so erhält man hier schon an der Spitze der blauen Flamme nach einigem Blasen Krystalle von Anatas, bei schwachem Zusatz bilden sie sich erst an der Spitze der äusseren Flamme. Die ausgeschiedenen Krystalle sind unter dem Mikroskop betrachtet eben so nett und vollkommen ausgebildet und eben so unverkennbar Anatas, wie bei der reinen Titansäure. Bei einem noch stärkeren Zusatz von Titaneisenerz erhält man sie auch schon in der inneren Flamme. Da in diesem Falle die Kugel schon bei einem weniger starken Zusatz unzusammengedrückt ganz undurchsichtig wird, so kann man sich von der entstandenen Bildung der Krystalle nicht eher überzeugen, als wenn die Kugel zusammengedrückt ist; man muss dann, wenn noch keine entstanden sind, nach und nach immer einen neuen Zusatz hinzufügen, bis sie sichtbar werden. Sie übertreffen dann an Grösse auch hier die Krystalle der äusseren Flamme, sind aber, da sie in einer sehr dunkel gefärbten Grundmasse liegen, nicht so deutlich zu erkennen, wie die Krystalle der äusseren Flamme und die der reinen Titansäure, und daher auch hier besser zu betrachten, wenn man das Glas, worin sie liegen, aufgelöst hat. Wenn man annimmt, dass das Titaneisenerz eine isomorphe Verbindung von Eisenoxyd und Titanoxyd ist, so hat man sich die Entstehung der Titansäure bei der Schmelzung in der inneren Flamme nur dadurch zu erklären, dass sich das Titanoxyd oxydirt auf Kosten des Eisenoxyds, das sich zu Eisenoxydul reducirt, wie diess auch der Fall ist, wenn man das Titaneisenerz in verschlossenen Gefässen in Chlorwasserstoff auflöst. Da die Anataskrystalle bei dem Titaneisenerz so leicht und sicher darzustellen sind, so hat man darin ein Mittel mehr, das letztere vor dem Löthrohr zu erkennen, wenn man sich auf die in der inneren Flamme erhaltene, rothe Färbung des Phosphorsalzglases allein nicht verlassen will.

Ich habe diese Versuche mit dem Titaneisenerz vom Ilmengebirge und von Egersund angestellt, welche 41, 34

und 46,70 Titanoxyd enthalten *). Als ich die Versuche mit dem Titaneisenerz von Tvedestrand anstellte, das nur 18,58 bis 21,82 Titanoxyd enthält **), und dasselbe erst in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, und dann in der äusserten Flammenspitze erhitzte, zeigten sich, als ich das zusammengedrückte bräunliche, durchsichtige Glas unter dem Mikroskop betrachtete, neben den häufigen Anataskrystallen schon eine nicht unbeträchtliche Zahl grosser, wasserheller Krystalle, in rhombischen Tafeln mit Winkeln von ungefähr 120°, die die Anataskrystalle an Grösse bei weitem, wohl um das dreifache übertrafen, und als ich darauf den titanhaltigen Eisenglanz vom Gotthard und von Langöe bei Krageröe untersuchte, die nach Rammelsberg nur 8,99 und 3,19 p.C. Titanoxyd enthalten, wurden diese fast nur allein erhalten, und einzelne Anataskrystalle konnte ich bei dem Eisenglanz von Langöe erst dann erkennen, als ich das Phosphorsalzglas aufgelöst und die rückständigen Krystalle für sich allein untersucht hatte ***). Bei dem Schmelzen des Eisenglanzes von Elba, der nach Rammelsberg gar kein Titanoxyd enthält, oder von Magneteisenerz mit Phosphorsalz erhält man natürlich auch nur diese rhombischen Krystalle, und bei einem grösseren Zusatz entstehen sie, wenn man das Glas in der Flammenspitze umschmelzt, in solcher Menge, dass das Glas, zusammengedrückt, ganz höckerig erscheint.

Ich habe keine weiteren Untersuchungen über die Beschaffenheit dieser Krystalle angestellt. Sie scheinen Zwillingskrystalle zu sein, denn man sieht, wenigstens bei allen grösseren Krystallen in der Richtung der längeren Diagonale der Hauptfläche der Tafel einen wasserhellen Streifen, und von ihm aus auf den beiden Hälften der Fläche eine federartig

*) Nach den Analysen von Rammelsberg (vgl. dessen Mineralchemie S. 412 u. 409), wenn man die hier angegebene Titansäure mit 9 multiplicirt und mit 10 dividirt.

**) Nach Mosander, vergl. Mineralchemie S. 414.

***) Bei dem Eisenglanz vom St. Gotthardt glückte es mir auch auf diese Weise nicht, Anataskrystalle zu erkennen, sei es, dass diess nur Zufall war, oder dass der untersuchte Eisenglanz vom Gotthardt in der That kein Titanoxyd enthielt.

zusammenstossende Streifung, die parallel den beiden Seiten der rhombischen Fläche geht. Bei den grösseren Krystallen sieht man auch Randflächen, die aber nicht rechtwinklig auf der Hauptfläche der tafelartigen Krystalle stehen. Die Krystalle sind in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslich, und haben getrocknet einen starken Stich ins Blaue, und Perlmutterglanz *).

Darstellung eines blauen Phosphorsalzglases und Verhalten desselben vor dem Löthrohr.

Wenn man Phosphorsalz im Platintiegel über der Gaslampe schmelzt und in die geschmolzene Masse Titansäure einträgt, oder das bei der Erkaltung entstandene Phosphorsalzglas im Achatmörser fein reibt, mit Titansäure mengt und das Gemenge von Neuem im Platintiegel schmelzt, so erhält man dieselben Resultate, wie bei der Schmelzung vor dem Löthrohr. Nimmt man dazu einen etwas tieferen Tiegel und hält man denselben bei der Schmelzung bedeckt, so erhält man ein violblaues Glas, nimmt man einen flacheren, offen gehaltenen Tiegel ein farbloses wasserhelles Glas. Die Titansäure löst sich im Allgemeinen leicht auf, und eine längere Zeit der Schmelzung verändert nicht merklich die Beschaffenheit des Glases. Ich habe das violblaue Glas, welches durch eine Schmelzung von einer Viertelstunde erhalten war, nach-

*) Das Glas, welches man bei der Schmelzung des Titaneisenerzes und des Eisenglanzes mit Phosphorsalz erhält, ist in Wasser, auch wenn es kochend ist, nicht oder nur unvollkommen löslich; man muss daher um die Krystalle frei zu machen, das Glas mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure kochen. Als ich das mit dem Titaneisenerz von Tvedestrand erhaltene Glas so behandelte, fand ich, dass die Anataskrystalle, als ich sie unter dem Mikroskop betrachtete, grösstentheils undurchsichtig geworden waren, und also schwarz erschienen. Diess geschah auch bei Anataskrystallen, die auf andere Weise erhalten waren, wenn sie ebenso behandelt wurden. Hatten die Krystalle eine schalige Zusammensetzung, so waren die äusseren Hüllen oft ganz wasserhell geblieben, während nur der Kern sich verändert hatte, und schwarz geworden war. Es ist schwer zu sagen, wodurch dieses Undurchsichtigwerden der Anataskrystalle entsteht, möglicher Weise dadurch, dass sich Pseudomorphosen bilden, und die Krystalle sich mit Beibehaltung der Form in den amorphen Zustand umändern.

her noch 5 Stunden in Schmelzung erhalten, ohne dass es merklich verändert wurde. Kleine Krystalle von Anatas scheiden sich häufig beim Erkalten aus, oder entstehen aus der überschüssig zugesetzten Titansäure, und sind unter dem Mikroskop zu erkennen; sie machen, wo sie angehäuft sind, das Glas stellenweise schneeweiss und undurchsichtig und finden sich eben sowohl in dem wasserhellen, wie in dem violblauen Glase.

Ganz andere Resultate erhält man, wenn man die Titansäure mit dem krystallisirten, ungeschmolzenen Phosphorsalz im Platintiegel, mit dem Deckel lose bedeckt über der Gaslampe schmelzt. Man erhält dann ein mehr oder weniger dunkel saphirblaues Glas, in welchem man nur hier und da kleine, schwarze Zusammenhäufungen von undeutlichen Krystallen, die auch unter dem Mikroskop nicht zu bestimmen sind, wahrnimmt. Wenn man ein ganz durchsichtiges Stückchen dieses blauen Glases in der äusseren Flamme erhitzt, so wird es nach kurzer Zeit trüb und opalisirend, was wieder wie bei den früheren Schmelzungen von einer Menge ausgeschiedener kleiner Krystalle herrührt, wie die Untersuchung unter dem Mikroskop lehrt. Bei wiederholtem Schmelzen vergrössern sich die Krystalle, ballen sich auch zum Theil zu grösseren Aggregaten zusammen. Noch grössere, wenn auch wenigere Krystalle bilden sich, wenn das blaue Glas in der äusseren Flamme erst an der Spitze der blauen, und dann mehr davon entfernt in der Flammenspitze geschmelzt wird. Die Form der Krystalle, die aus diesem blauen Glase entstehen, ist aber eine ganz andere, als bei den früheren Schmelzungen. Die Krystalle sind durchsichtig, überaus regelmässig und zierlich gebildet und haben unverkennbar die Form von regulären Octaëdern, wie die durch Sublimation gebildeten Krystalle der arsenigen Säure. Auch im polarisirten Lichte unter dem Mikroskop betrachtet, verhalten sich die Krystalle ganz anders, wie die kleinen Anataskrystalle. Sie geben nämlich in diesem Falle gar keine Farben, und beweisen sich auch dadurch als Krystalle, die zum regulären Krystallisationssystem gehören. Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle kann man allerdings mit

Sicherheit nichts sagen, indessen liegt doch die Vermuthung nahe, dass wie das Titanoxyd die Form des Eisenglanzes hat, diese Krystalle, die in der Form mit dem Magneteisenerz übereinstimmen, auch eine analoge Zusammensetzung wie dieser haben; und also nach der Formel $\dot{T}i\ddot{T}i$ zusammengesetzt sein möchten. Man hat zwar noch kein Titanoxydul dargestellt, doch wäre diess kein Grund anzunehmen, dass es nicht vorkommen oder dargestellt werden könnte.

Verhalten der Titansäure, des Eisenglanzes, Magneteisenerzes und Titaneisenerzes gegen Borax *).

Verhalten von Feldspath und anderen Silicaten gegen Phosphorsalz.

Dieses Verhalten ist von Berzelius ausführlich beschrieben und bekannt. Die Silicate werden von dem Phosphorsalze so zersetzt, dass die Kieselsäure abgeschieden wird, und die Basen mit der freien Säure im Phosphorsalze sich vereinigen. Die Kieselsäure wird aber nicht in einzelnen Krystallen abgeschieden, wie die Titansäure, sondern als ein durchscheinendes Aggregat von kleinen Krystallen, deren Form ich auch bei starker Vergrösserung nicht bestimmen konnte. Dass diese Kieselsäure aber keine amorphe Masse, wie Opal ist, beweist, wie ich gefunden, der Umstand, dass sie, wenn man das umgebende Glas in Wasser aufgelöst und entfernt hat, in reinem Kali auch bei Anwendung von Hitze unlöslich ist. Auch die Schmelzung der reinen Kieselsäure hat kein Resultat gegeben; als ich das Gemenge von geschmolzenem Phosphorsalz und amorpher Kieselsäure in einem Platintiegel dem Feuer des Porzellanofens aussetzte, zersetzte das Platin des Tiegels die Phosphorsäure, es entstand ein Phosphorplatin, das einen geschmolzenen Regulus am Boden des Porzellantiegels bildete, wo hinein ich den Platintiegel gesetzt hatte. Der Regulus zeigte auf der Oberfläche eine Menge glänzender Flächen und hatte ganz das Ansehen wie der Pyromorphit, den man auf der Kohle vor dem Löthröhr geschmelzt hat.

*) Dieser Abschnitt wird in einem der nächsten Hefte erscheinen.

Es ist bisher noch nie gelungen, Krystalle von Quarz und überhaupt von Kieselsäure auf trocknem Wege darzustellen, und doch ist in der Natur der Quarz sehr häufig auf diese Weise gebildet, da er in Gebirgsarten vorkommt, die in Lavaströmen geflossen sind. Die von mir dargestellten Krystalle sind zwar so klein und zusammengehäuft, dass ihre Form nicht zu bestimmen ist, aber es sind doch offenbar Krystalle, so dass nun Hoffnung da ist, man werde auch Methoden finden, die Kieselsäure in grösseren Krystallen darzustelen.

Das Angeführte wird hinreichen, um zu zeigen, dass man auf diese Weise eine grosse Menge krystallisirter Körper erhalten kann. Die hier angewandte Methode ist im Grunde im Kleinen dieselbe, die Ebelmen angewandt hat, wenn er die verschiedenen Substanzen mit den Flüssen, Borax, Borsäure, Phosphorsalz, Soda u. s. w. gemengt im Platintiegel dem Feuer des Porzellanofens aussetzte. Er erhielt, da er mit viel grösseren Mengen arbeitete, grössere Krystalle, deren Winkel er mit dem Reflexionsgoniometer messen, und deren chemische Zusammensetzung er durch die Analyse bestimmen konnte. Diese Vortheile entgehen einem bei den Versuchen mit dem Löthröhr, die damit dargestellten Krystalle sind nur klein und nur unter dem Mikroskop zu erkennen, aber diese Versuche gewähren andere nicht zu gering anzuschlagende Vortheile, sie sind in kurzer Zeit ausgeführt und mit Leichtigkeit abgeändert. Wenn man auch die mit dem Löthrohr dargestellten Krystalle nur unter dem Mikroskop erkennen kann, so sind sie doch oft so deutlich, dass über ihre Form kein Zweifel bleiben kann; ist ihre Form nun eine bekannte, so ist auch ihre Natur bekannt; ist ihre Form unbekannt, so kann ihre Bestimmung mehr Schwierigkeit machen. Da man aber auch unter dem Mikroskop die Winkel der Krystalle messen kann, die Bestimmung ihrer chemischen Zusammensetzung nach den bestimmten Zusätzen viele Anhaltspunkte darbietet, so wird man auch darüber mehr oder weniger Aufschluss erlangen können. Die Methode ist noch der Ausbildung fähig, und bietet jedenfalls ein Mittel mehr dar, die Natur der Körper zu erkennen.

Darstellung von Anatas und der übrigen allotropischen Zustände der Titansäure.

Der Anatas ist schon früher dargestellt worden. Als der erste, der diess ausgeführt hat, ist mein Bruder anzusehen, indem er zeigte, dass die aus ihrer Auflösung in verdünnter Schwefelsäure mit Ammoniak gefällte pulverförmige Titansäure, nachdem sie ausgesüsst, getrocknet und durch eine Spiritusflamme möglichst kurze Zeit geglüht ist, ein spec. Gew. von 3,892—3,934 habe und also Anatas sei. Das spec. Gew. des natürlich vorkommenden Anatas aus Brasilien fand er 3,890—3,927 *).

In einem krystallisirten Zustande wurde der Anatas zuerst durch Wöhler **) dargestellt bei Gelegenheit seiner merkwürdigen Entdeckung, dass die kleinen kupferrothen hexaëdrischen Krystalle, die nicht selten in den Rückständen beim Ausblasen der Eisenhohöfen vorkommen, kein regulinisches Titan, wofür man sie bisher gehalten, sondern Cyan-Stickstoff-Titan seien. Wenn man dieselben in einem Strome von Wassergas glüht, so zersetzen sie dasselbe unter Bildung von Ammoniak und Blausäure, und es bleibt Titansäure zurück, die bei etwa 300-facher Vergrösserung als ein Aggregat von meistens wohlausgebildeten Krystallen in der Form des Anatas erscheint, von kleinen, spitzen, theils farblosen, theils nelkenbraunen Quadratoktaëdern mit diamantähnlichem Glanz ***).

In noch grösseren mit dem Reflexionsgoniometer messbaren Krystallen stellte Hautefeuille †) den Anatas dadurch dar, dass er Dämpfe von Fluortitan mittelst einer Platinröhre

*) Pogg. Ann. 1844, **61**, 523 u. 519.

) A. v. O. 1849, **78, 401.

***) Compt. rend. t. **59**, p. 158.

†) Bei dem Vorkommen des Cyan-Stickstoff-Titans in den Rückständen der Eisenhohöfen könnte es nicht auffallen, wenn auch Anatas in diesen Eisenrückständen angetroffen würde. Dana und Quenstedt führen auch an, dass diess nach Beck bei den Eisenöfen von Orange county in New-York der Fall wäre, doch spricht Beck eigentlich nur von einem Vorkommen in einem dunkelblauen oder purpurrothen Ueberzuge (coating), der vielleicht Titansäure sein könnte, dessen Menge aber doch für eine chemische Untersuchung zu gering gewesen wäre. (Mineralogy of New-York by Lewis C. Beck, Albany 1842, p. 428.)

bis in die Mitte einer anderen Platinröhre leitete, durch welche er Wasserdämpfe streichen liess, und die äussere Röhre da, wo die Mengung der Dämpfe stattfand, bis zu einer Temperatur erhitzte, die noch etwas geringer war, als die, in welcher Cadmium sich verflüchtigte. Durch gegenseitige Zersetzung der Gasarten bei der angegebenen Temperatur bildeten sich Krystalle, welche die Form von basischen Quadratoktaëdern, und nach Messungen mit dem Reflexionsgoniometer Winkel von 136° 30′ in den Seitenkanten, ferner ein spec. Gew. von 3,7—3,9, sowie einen starken Glanz hatten, und theils ungefärbt, theils violblau oder indigblau waren, also alle Eigenschaften des Anatas hatten.

Auf andere als die angegebenen Weisen ist der Anatas bisher noch nicht dargestellt worden. Nach denselben Methoden, wie sie den Anatas gebildet hatten, war es aber meinem Bruder sowohl, wie auch Hautefeuille möglich gewesen, auch die beiden anderen heteromorphen Zustände der Titansäure, den Brookit und Rutil darzustellen, wenn sie nur die Temperatur, bei welchen die Titansäure, die das spec. Gew. des Anatas hatte, länger als eine Stunde einer stärkeren Rothgluth über der Spirituslampe ausgesetzt, so erhielt sie ohne an absolutem Gewicht zu verlieren, ein spec. Gew. 4,094 — 4,098, und wurde eine andere Menge in einem gut ziehenden Windofen einer Weissglühhitze ausgesetzt, wobei sie zusammensinterte und eine dunklere braune Farbe annahm, so erhielt sie ein spec. Gew. 4,206 — 4,210 *); beide Mengen waren nun in Brookit und Rutil umgeändert, denn sie hatten dasselbe spec. Gew. erhalten, welches der natürlich gebildete Brookit und Rutil haben, und das nach den Versuchen von Heinrich Rose**) bei dem Brookit vom Snowdon in Wales 4,128—4,131 und bei dem Rutil 4,255 beträgt.

Dasselbe Resultat, welches der künstlich dargestellte Anatas ergeben hatte, lieferte auch der natürlich vorkommende Anatas und Brookit. Beide gingen durch stärkere Hitze in Rutil über; der zweite unmittelbar, der erste durch den Zu-

*) Pogg. Ann. 1844, 61, 525 u. 526.

*) Pogg. Ann. 1844, 61, 515 u. 514.

stand des Brookits, das absolute Gewicht hatte sich dabei überall nicht verändert, nur das specifische, ebenso wenig hatte sich die Form des angewandten Anatases und Brookits, wenn bei dem Versuche ganze Stücke angewandt wurden, verändert; es waren also Pseudomorphosen entstanden. Die Farbe eines brasilianischen Anatases war bei der Umänderung in Rutil noch etwas dunkler braun geworden. Der Rutil veränderte auch bei lang fortgesetztem scharfen Glühen weder absolutes noch specifiisches Gewicht. Die verschiedenen Zustände der Titansäure gehen also hier ebenso in einander über, ohne vorher flüssig geworden zu sein, wie bei der oben angegebenen Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz.

Erhöhte ebenso Hautefeuille die Hitze der äusseren Platinröhre an der Stelle, wo die Mengung und die gegenseitige Zersetzung der Dämpfe stattfanden, bis zu einer Temperatur, die in der Mitte stand von der, in welcher sich Cadmium und Zink verflüchtigte, so erhielt die sich absetzende Titansäure die Form des Brookits, und erhöhte er die Temperatur bis zu einer lebhaften Rothglühhitze, die Form des Rutils. Die Krystalle des Brookits konnten ebenfalls ihren Winkeln nach bestimmt werden, sie waren eisenschwarz, wie die mit dem Namen Arkansit benannte Varietät des Brookits, ihr spec. Gew. betrug 4,1 — 4,2. Die Krystalle des Rutils waren lange quadratische Prismen mit einem Quadratoktaëder derselben Ordnung begrenzt, und ihr spec. Gew. 4,3. Die drei heteromorphen Zustände der Titansäure können hiernach also auf gleiche Weise dargestellt werden, und es kommt nur auf die verschiedene Temperatur an, bei der die Krystalle sich bilden, ob sich der eine, oder der andere dieser Zustände bildet. Bei geringerer Temperatur entsteht Anatas, bei höherer Brookit, bei noch höherer Rutil. Die verschiedenen Temperaturen, bei denen die heteromorphen Körper sich bilden, stehen mit den specifischen Gewichten der letzteren hier, wie überall im genauen Zusammenhang, bei niederen Temperaturen erhalten die sich bildenden Krystalle ein niedrigeres, bei höherer Temperatur ein höheres spec. Gew.; der Anatas hat demnach auch hier das niedrigste, der Rutil das höchste spec. Gew.

Wenn Anatas auf andere als die angegebene Weise noch nicht dargestellt ist, so ist diess doch nicht bei den beiden anderen Zuständen der Titansäure der Fall. Krystalle von Titansäure in der Form des Brookits erhielt Daubrée*) schon vor Hautefeuille dadurch, dass er sich einer ähnlichen Methode bediente, wie die war, wodurch er so deutliche Krystalle von Zinnsäure erhalten hatte, indem er Dämpfe von Zinnchlorid und Wasser durch eine weissglühend gemachte Porzellanröhre leitete. Die entstandenen Krystalle der Zinnsäure hatten merkwürdiger Weise die Form des Brookits, wodurch bewiesen wurde, dass, da Rutil und Zinnstein isomorph sind, Titansäure und Zinnsäure isodimorph sind. Bei Anwendung von Titanchlorid statt des Zinnchlorids erhielt Daubrée Krystalle von Titansäure auch in der Form des Brookits. Die Krystalle waren noch bestimmbar, doch nicht so deutlich, wie die Krystalle der Zinnsäure in der Form des Brookits. Sie setzten sich im Anfang der Porzellanröhre ab, wo die Temperatur kaum 300° war; es wäre zu untersuchen, ob man nicht auch bei dieser Methode durch Verminderung und Steigerung der Temperatur die beiden anderen Formen der Titansäure erhalten könnte.

Krystalle von Rutil stellten Ebelmen, sowie H. Sainte-Claire Deville und Caron dar; ersterer**) dadurch, dass er 1 Theil Titansäure mit 4 bis 5 Theilen krystallisirten Phosphorsalzes (phosphorsaurem Natron-Ammoniak) im Platintiegel dem Feuer des Porzellanofens aussetzte. Die Krystalle, die er erhielt, wurden bis 1 Cm. lang, und glichen vollkommen dem nadelförmigen Rutil, der in dem Bergkrystall eingeschlossen vorkommt. Sie waren goldgelb, durchsichtig, ihr spec. Gew. fand Ebelmen gleich 4,283.

H. Sainte-Claire Deville und Caron***) erhielten die Krystalle durch Zersetzung des durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit Zinnoxydul erhaltenen, titansauren Zinnoxyduls (protoxyde d'étain) durch Kieselsäure, indem sie ersteres für sich allein, oder mit Zusatz von etwas Sand

*) Compt. rend. t. 30.

**) Annales de chimie 1851, 3. ser., t. 33, p. 68.

***) Compt. rend. t. 53, p. 163.

in einem irdenen Tiegel bis zur Rothglühhitze erhitzten. Es bildete sich dabei kieselsaures Zinnoxydul und auf diesem Krystalle von Rutil, die oft eine Länge von 5 bis 6 Mm. erreichten. Auch Scheerer*) ist hier noch anzuführen, da er zwar nicht selbst Rutilkrystalle dargestellt, doch dergleichen künstlich gebildete Krystalle in Sprüngen eines Hohofengestellsteins beobachtet hatte.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass als Ursache für die Bildung der verschiedenen Zustände der Titansäure nur die Verschiedenheit der Temperatur anzuführen ist. Diess geht aus den Versuchen meines Bruders und von Hautefeuille hervor, die unter gleichen Umständen bei verschiedenen Temperaturen alle drei Zustände dargestellt haben, und folgt aus den Versuchen von Ebelmen, wenn man sie mit den von mir angestellten vergleicht. Auf nassem Wege hat man bis jetzt noch keinen dieser allotropischen Zustände dargestellt, um zu sehen, ob hier die Bildungsweise denselben Gang hält**). Es ist merkwürdig, dass die Beobachtungen über das Vorkommen dieser drei Zustände der Titansäure in der Natur uns über die Umstände ihrer Bildung bis jetzt nicht belehrt haben. Alle drei kommen vorzugsweise in dem metamorphischen Gebirge vor, dem Gneiss- und Glimmerschiefer und in Gesellschaft mit Quarz. Der Rutil kommt meistentheils auf Quarzlagern oder auf Quarzlagen im Glimmerschiefer, seltener auf Klüften und Gängen vor, der Brookit und Anatas nur auf diesen. Rutil ist am häufigsten und kommt in den grössten Krystallen vor, Brookit am seltensten, wie er auch am spätesten erkannt ist. Brookit und Anatas kommen nicht selten auf denselben Drusen vor, zuweilen alle drei. Kenngott giebt in seinen „Mineralien der Schweiz" mehrere Stellen an, wo diess der Fall ist, im Maderaner Thal und im Tavetscher Thal***), aber sie klären über die Bildung dieser Mineralien nicht auf. Die kleinen tafelartigen Krystalle des Brookits sind in dem Bergkrystall des Griesernthales auf- und zum

*) Berg- und hüttenmännische Zeitung von 1862, S. 98.

**) Vielleicht könnte man die Titansäure auf eine ähnliche Weise krystallisirt erhalten, wie Sénarmont die Kieselsäure.

***) S. 263 und 272.

Theil eingewachsen, wie der Anatas. Der Rutil kommt ebenso vor; in der vortrefflichen Sammlung Schweizer Mineralien des Herrn Wiser in Zürich sah ich kleine Quarzkrystalle auf der Spitze der Rutilnadeln sitzen, wie die Schwerspathkrystalle auf den Antimonglanznadeln von Kapnik. Unter den Mineralien des Berliner Museums befindet sich ein Stück vom Griesernthal, auf welchem eine Brookittafel zwei kleine Anataskrystalle umschliesst. Vom Rath hat ein solches Verhältniss zwischen Brookit und Anatas ebenfalls beobachtet *), sah aber auch zuweilen den Anatas auf dem Brookit aufsitzen. Die Bestimmung, in welcher Altersfolge und unter welchen Umständen die drei Zustände der Titansäure sich in der Natur gebildet haben, muss also weiteren Nachforschungen vorbehalten bleiben.

XXXIII.

Bemerkungen über Copaivabalsam.

Von

F. A. Flückiger.

(A. d. Schweiz. Wochenschr. f. Pharmacie vom Verf. mitgetheilt.)

Die Harzsäfte unserer meisten Abietineen sind bei ihrem Austritte aus dem lebenden Pflanzenorganismus vollkommen klar und gleichartig flüssig, trüben sich aber schon bei langsamem Herabsickern an den Stämmen und werden endlich durch allmähliches Eintrocknen an der Luft körnig und mehr oder weniger fest. Verfolgt man diese Veränderungen mit Hülfe des Mikroskops unter Herbeiziehung des Polarisationsapparates, so erkennt man als Ursache der Trübung sofort das Auftreten von Krystallen, welche äusserst charakterisch aussehen, indem sie häufiger von krummen als von geraden Flächen begrenzt sind. Dass aus diesen krystallinisch gewordenen Harzen oder Terpentinen durch einfache chemische Behandlung Krystalle abgeschieden werden können, ist eine

*) Zeitschr. d. geol. Ges. von 1862, S. 417.

längst bekannte Thatsache, es ist aber das Verdienst Maly's, in der Aufnahme von Wasser die Erklärung für jene Veränderungen der Abietineen-Harze erkannt zu haben. Seit zwei Jahren bewahre ich farblose Tropfen des an Abies excelsa ausgeflossenen Terpentins, welche ganz frisch in ein getrocknetes und nachher sorgfältig verschlossenes Gläschen gefasst wurden und sich vollkommen klar erhalten haben. Tropfen desselben Terpentins mit etwas Wasser in gleicher Weise aufgehoben, trübten sich alsbald durch die erwähnten Kryställchen.

Werden die Abietineen-Harze oder Terpentine technisch durch Destillation vom Terpentinöl getrennt und der Rückstand des Colophoniums auch durch Schmelzen bei etwas erhöhter Temperatur entwässert, so ist dieses Product immer vollkommen klar und amorph. Dünne Splitter des Colophoniums erweisen sich unter dem Polarisationsmikroskop nicht doppelt brechend, nicht krystallinisch, auch dreht dasselbe, beiläufig erwähnt, die Rotationsebene nicht und reagirt in Weingeist gelöst nicht sauer. Pulvert man aber das Colophonium und schüttelt es sehr anhaltend bei einer 60 bis 80° C. nicht übersteigenden Temperatur mit Wasser, so erkennt man mikroskopisch sehr leicht, dass nach einigen Wochen die Masse grossentheils Krystallgefüge angenommen hat. Es ist begreiflich, dass diese Umwandlung nur langsam vor sich gehen muss, wenn sie wirklich auf dem Eintritte von Wasser in das Molekül des Colophoniums beruht, indem das letztere in Wasser so gut wie unlöslich ist. Setzt man bei diesem Versuche aber dem Wasser gleichviel absoluten Alkohol zu, so schreitet die Krystallisation des Colophoniums schon rascher vor, noch schneller bei Anwendung eines Weingeistes von ungefähr 70 Gewichtsprocenten Alkoholgehalt. In diesem Falle besonders findet man bald die ganze Menge des Colophoniums in mikroskopische Krystalle umgebildet, die nun auch saure Reaction sowie Circularpolarisations-Vermögen angenommen haben. Unzweifelhaft liegt dem Vorgange eine Wasseraufnahme zu Grunde, wie sich durch die Vermehrung des Gewichtes leicht darthun lässt.

Die so entstandenen Krystalle sind vermuthlich identisch

mit den zuerst erwähnten in den Terpentinen auftretenden. Maly hat die ersteren unter dem Namen *Abietinsäure* genau beschrieben *) und gezeigt, dass das Colophonium in der That als Anhydrid dieser Säure aufzufassen ist.

Es scheint, dass sich die Mehrzahl der verschiedenen Terpentine in dieser Hinsicht gleich verhalten, dass nämlich ihr amorphes Harz in der Natur durch Vermittelung des ätherischen Oeles oder künstlich mit Hülfe von Weingeist leicht in Abietinsäure übergeführt werden kann. Immerhin ist auffallend, dass z. B. der Lärchenterpentin und der Canada-Balsam in der Natur nicht krystallinisch werden. Proben derselben, welche ich monatelang mit Wasser in Berührung liess, zeigten nur undeutliche Krystallisation.

Das ätherische Oel, welches den zweiten Gemengtheil dieser Terpentine bildet, entspricht immer der Formel $C_{20}H_{16}$, kommt aber, wie bekannt, in zahlreichen Varietäten vor, die sich durch physikalische und untergeordnete chemische Unterschiede auszeichnen. Nach der gleichen Formel zusammengesetzte Oele finden sich auch in den verschiedensten anderen Pflanzenfamilien in mannichfaltigen Modificationen, zum Theil gemengt mit Oelen, welche als Oxyde oder Hydrate des Radicals $C_{20}H_{10}$ betrachtet werden müssen und wirklich durch Reductionsmittel diese Grundverbindung wieder geben. In reinster Form findet sich ätherisches Oel $C_{20}H_{16}$ (Camphen oder Terében), in den Aurantiaceen und sehr reichlich auch in den verschiedenen Terpentinen, welche als *Copaiva-Balsam* gebraucht werden. Diese Harzsäfte der Copaifera-Arten erinnern daher in Betreff ihres Vorkommens, so weit es sich bis jetzt verfolgen lässt, und ihrer Mischung unzweideutig an die Coniferen-Terpentine.

Auch vom Copaivabalsam sind krystallisirbare Harzsäuren bekannt, worunter die gewöhnlich als Copaivasäure schlechtweg bezeichnete, in ihrer procentischen Zusammensetzung mit Abietinsäure übereinstimmt, während die Oxycopaivasäure und die Metacopaivasäure jedenfalls in einfacher Beziehung zu der erstgenannten stehen. Maly's Formel der

*) Dies. Journ. 96, 140.

Abietinsäure $C_{88}H_{64}O_{10}$ verlangt 78,57 Kohlenstoff und 9,52 p.C. Wasserstoff, Hess und Rose fanden in der Copaivasäure 78,02 bis 79,2 Kohlenstoff und 10 bis 10,3 Wasserstoff. Wird in obiger Formel Wasserstoff um 4 Aeq., Sauerstoff um 6 Aeq. vermehrt, so erhält man die von Strauss*) aufgefundene Metacopaivasäure $C_{88}H_{68}O_{16}$. Zwischen diese und die Copaivasäure gehört die durch von Fehling schon 1839 bekannt gewordene Oxycopaivasäure, welche vielleicht durch die Formel $C_{88}H_{64}O_{14}$ ausgedrückt werden darf**). In diesen Formeln, man mag sie nun so oder anders schreiben, spiegeln sich jedenfalls Beziehungen zwischen den Harzsäuren der Coniferen und denen der Copaifera-Arten ab.

Die Analogie der letzteren wenigstens mit der Abietinsäure wird erhöht, wenn wir uns der Beobachtung Roussin's***) erinnern, dass die Copaivabalsame sich nur bei Gegenwart von Wasser mit den alkalischen Erden verbinden. Es liegt nahe, diese Erscheinung so zu erklären, wie oben im Falle des Colophoniums und der Abietinsäure.

Die erste Bedingung zur experimentellen Prüfung dieser Muthmassung war eine ausreichende Bekanntschaft mit dem Verhalten der Abietinsäure. Zur Ergänzung des in dieser Hinsicht bereits erwähnten will ich noch beifügen, dass mich die von Maly †) angegebene Darstellungsmethode weit weniger befriedigte als die folgende, welche sich auf die Wahrnehmung stützt, dass die Abietinsäure leicht wieder amorph wird, wenn man sie in Lösung längere Zeit erwärmt und dass das Colophonium, wie ich früher einmal††) schon hervorgehoben, grosse Neigung zeigt, mit starkem Weingeist übersättigte Lösungen zu bilden, welche sich nur sehr unangenehm auf Abietinsäure verarbeiten lassen, was vermuthlich auch darauf beruht, dass

---

*) Inaugural-Dissertation. Tübingen 1865. — Strauss legt der Säure die Formel $C_{44}H_{34}O_8$ bei.

**) $C_{40}H_{28}O_6$ nach dem Entdecker.

***) Journ. de Pharm. et de Chim. 1865, 321; auch Wittstein's Vierteljahrschr. **15**, 216.

†) Im Kopp-Will'schen Jahresber. 1863, 390.

††) Wittstein's Vierteljahrschr. **10**, 62 aus Schweiz. Zeitschr. f. Pharm. 1861, 240.

das Colophonium sich oxydirt und in kohlenstoffärmere Verbindung übergeht, wie durch Karsten (1860) angedeutet ist. Es kommt meines Erachtens bei der Darstellung der Säure hauptsächlich darauf an, das Colophonium nicht vollständig in Lösung zu bringen und die Temperatur immer so niedrig zu halten, dass eine Erweichung des Colophoniums nicht eintritt. Man gewinnt daher die Abietinsäure in bequemster Weise, wenn das Colophonium gröblich gepulvert häufig mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 70 Volumprocenten geschüttelt und einige Stunden auf 50—60° C. erhalten wird. Vermeidet man das Zusammenbacken des Pulvers, so wird es bald sandig und die Temperatur darf alsdann unbedenklich erhöht werden, da mit dem Fortschreiten der Krystallisation eine Erhöhung des Schmelzpunktes und eine Verminderung der Löslichkeit eintritt. Von dem schliesslich erhaltenen Krystallpulver giesst man den Weingeist nach dem Erkalten weg, da er die geringe Menge gelöster Abietinsäure nur schwierig oder in den meisten Fällen gar nicht mehr auskrystallisiren lässt. Das Krystallmehl stellt sich unter dem Mikroskop als völlig frei von amorphen Colophoniumtheilchen heraus; es wird im dreifachen Gewichte kochenden Weingeists von 75 Volumprocenten umkrystallisirt. So erhält man 90 p.C. roher Säure und 70 p.C. vom Gewichte des in Arbeit genommenen Colophoniums an gut krystallisirter reiner Abietinsäure, indem es auch beim Umkrystallisiren besser ist, die Mutterlauge nicht weiter auf die Säure zu benutzen. Die Krystalle erreichen im besten Falle gegen 5 Mm. Länge und bilden meist sehr eigenthümliche dreieckige Blättchen, deren spitzer Winkel 45° misst. Die Winkel an der Basis sind selten ausgebildet, weil hier die Blättchen aufsitzen. Die Krystallform scheint mir im wesentlichen die gleiche zu sein, wie die von Siewert*) für die Sylvinsäure angegebene. Der Darstellung gemäss muss auch wohl die letztere identisch sein mit der Abietinsäure.

Während beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Abietinsäure nach Maly Sylvinsäure

*) Gmelin's Handb. d. org. Chem. IV, 1739.

$C_{40}H_{30}O_4$ entsteht, erhielt ich von Colophonium, das im 7-fachen Gewichte 70procentigen Weingeistes gelöst war, durch trockenes Salzsäuregas 70 p.C. Abietinsäure *). Es war unmöglich, das Product von der nach dem obigen Verfahren gewonnenen Abietinsäure zu unterscheiden. Eine ganz verschieden krystallisirende Säure (Pimarsäure?) wurde dagegen erhalten, als ich Colophonium in der eben angegebenen Weise digerirte mit dem dreifachen Gewichte eines aus 8 Theilen verdünnter Schwefelsäure (sp. Gew. 1,11) und 21 Th. Weingeist (spec. Gew. 0,84) bestehenden Gemisches.

Die schönsten Krystalle der Abietinsäure wurden zur Bestimmung des Schmelzpunctes ausgesucht und gefunden, dass die Erweichung schon bei 120° C. beginnt, eine reichliche Schmelzung aber erst bei 135° und völlige Verflüssigung grösserer Menge nicht unter 150° eintritt. Beim Abkühlen krystallisirt die Säure nicht wieder. Diese Zahlen lehren, wie wenig Anhaltspunkte aus der Bestimmung des Schmelzpunktes zur genauen Charakterisirung der Abietinsäure und der Harzsäuren überhaupt hervorgehen.

Nach diesen Erfahrungen über die Beziehungen der Abietinsäure zum Colophonium und über die Eigenthümlichkeit der ersteren schritt ich zur Vergleichung derselben mit der Capaivasäure. Wohl bewusst der Schwierigkeiten bei ihrer Darstellung und der so äusserst geringen Ausbeute dachte ich mit besserem Erfolge den Weg betreten zu können, welcher bei dem Colophonium so befriedigend zum Ziele führt. Allein die Harze der verschiedensten Copaivasorten, welche ich mir darstellte, liessen selbst nach monatelanger Behandlung mit zur Lösung unzureichenden Mengen von Weingeist in der Stärke von 30 bis 70 p.C. auch nicht die geringste Spur von Krystallisation bemerken. Nach wie vor zeigt das Mikroskop in solchen Gemischen, welche sehr im Gegensatze zu Colophonium, immer und unter allen Umständen schmierig bleiben nur Harztropfen.

Während es leicht ist, eine Gewichtszunahme zu bemer-

*) Dieselbe scheidet sich sofort rein weiss aus, in der Mutterlauge ist kein Zucker enthalten, wohl aber macht sich hierbei in auffallender Weise ein angenehmer Anisgeruch bemerklich.

ken, wenn über Colophonium wiederholt schwacher Weingeist abgedampft wird, findet eine Aufnahme von Wasser unter diesen Umständen durch Copaivaharz gar nicht statt und feinste Splitter dieses wieder erkalteten Harzes zeigen im Polarisationsmikroskop keine Spur von Krystallisation. Die Roussin'sche Beobachtung (Seite 238) findet also ihre Erklärung lediglich in dem alten Glauber'schen Satze: „Corpora non agunt, nisi fluida“ und nicht in einer Anziehung des Wassers von Seiten des Copaivaharzes. Hiermit ist nun schon die Kluft zwischen demselben und den Coniferenharzen eine weitere geworden. Fügen wir noch bei, dass auch das Durchführen eines trockenen Salzsäurestromes durch weingeistige Lösung des Copaivaharzes keine Copaivasäure liefert.

Nach diesen Misserfolgen, welche noch in mehrfachen weiteren Versuchen Bestätigung fanden, erschien wenigstens eine Vereinfachung der üblichen Methoden zur Darstellung der Copaivasäure wünschenswerth. Ich glaube dieselbe in nachstehendem Verfahren gefunden zu haben. Man schüttelt den Balsam anhaltend mit einer geringen Menge, ungefähr $^1/_6$ bis $^1/_{10}$ seines Volums einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak durch und überlässt das trübe Gemische der Ruhe. Vor der Bearbeitung grösserer Mengen des Balsams muss das Verhältniss der anzuwendenden Ammoniaklösung durch Tasten im Kleinen ermittelt werden; trifft man es richtig, so scheidet sich nach einigem Stehen in gelinder Wärme eine untere im günstigen Falle klare Lösung von Ammoniaksalz ab, während der aufschwimmende Balsam trübe bleibt. Verdünnung mit Wasser führt nicht nur weitere Klärung der untern Schicht *nicht* herbei, sondern trübt dieselbe stärker; der aufschwimmende Balsam dagegen kann schliesslich durch Auswaschen mit vielem Wasser allmählich geklärt und namentlich durch Zusatz einer geringen Menge Essigsäure von Ammoniak befreit werden. Die untere Schicht wird abgezogen und mit Essigsäure neutralisirt, wodurch ein weicher, aber bei richtiger Ausführung der Darstellung durchaus nicht zusammenbackender Niederschlag erhalten wird, den man abfiltrirt, auswäscht und an der Luft trocknet. Er bildet alsdann im günstigsten Falle mikroskopische kugelige

Krystalldrusen. Nimmt man das Trocknen des Niederschlags sogleich in der Wärme vor, so bäckt er zusammen und wird ganz amorph, ebenso wenig schiessen aus einer verdünnten weingeistigen Lösung wieder Krystalle an. Es giebt nur eine Methode, die im ersten Wurfe gewonnenen Kryställchen zu reinigen, nämlich die schon oben (S. 238) für die Reinigung der Abietinsäure empfohlene, zur Auflösung eine unzureichende Menge Weingeist von ungefähr 75 p.C. anzuwenden. Aber auch bei dieser Vorsicht fallen die Krystalle der Copaivasäure nur mikroskopisch aus; mir wenigstens wollte es nicht gelingen, die bis 6 Linien langen Säulen früherer Beobachter zu Stande zu bringen.

Die Menge der Copaivasäure, welche man gewinnt, ist immerhin eine sehr geringe, auf nur ungefähr 1 p.C. oder weniger ansteigende, woraus wohl der Schluss gezogen werden darf, dass sie im Balsam schon vorhanden ist und nicht erst bei der Bearbeitung desselben entsteht. Fasst man alle diese Wahrnehmungen zusammen, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass Copaivasäure und Abietinsäure trotz gleicher Zusammensetzung doch unzweifelhaft sehr verschiedene Körper sind. Keinem Chemiker, der sie in Händen gehabt hat, wird es einfallen, sie zu identificiren. Hiermit ist denn auch eine gegentheilige Muthmassung, welche ich unlängst *) geäussert habe, widerlegt.

Die in ihrer Zusammensetzung von der Copaivasäure abweichende Metacopaivasäure, welche ich aus *Maracaibo*-Balsam sowohl direct vermittelst kohlensaurem Ammoniak, wie auch nach dem von Strauss angegebenen Verfahren bereitet habe, sieht äusserlich ganz der ersteren ähnlich.

Die letztgenannte Copaiva-Sorte, welche, wie es scheint, hauptsächlich auch ihrer bedeutenden Consistenz zu liebe, in neuerer Zeit viel gekauft wird, ist von Strauss in der (Anmerkung 2) erwähnten Dissertation nicht näher pharmakognostisch beschrieben worden, daher ich mir erlaube, in dieser Hinsicht das folgende beizufügen. Mein Balsam wurde von Gehe & Co. in Dresden geliefert und erwies sich gleich einer

*) Lehrb. d. Pharmakogn. des Pflanzenreiches. Berlin 1867, p. 82.

Probe, die ich Herrn Apotheker Oberdörffer in Hamburg verdanke.

Nach den gefälligen Erkundigungen desselben wird diese Sorte in der That von Maracaibo ausgeführt. Sie ist ausserordentlich dickflüssig, doch nicht erheblich dunkler als andere Sorten. Das spec. Gew., verglichen mit Wasser von 16° C. fand ich bei dieser Temperatur = 0,993; Strauss giebt 0,990 bei 15° C. an, Buignet*) für einen aus Hamburg erhaltenen Maracaibo-Balsam 0,984. Immer zeigt also diese Sorte, wie es scheint, die höchste bei Copaiva vorkommende Dichtigkeit. — 20,1975 Grm. meines Balsams wurden unter öfterem Schwenken auf dem Wasserbade getrocknet bis (nach 12 Tagen) keine Gewichtsabnahme mehr eintrat und ein nach dem Erkalten ganz sprödes Harz zurückblieb. Dasselbe wog noch 13,303 Grm., es waren also 34,03 ätherisches Oel verdampft. Diese geringe Menge erklärt die Consistenz und Zähigkeit des Balsams. Eine sogleich zu besprechende Sorte aus Maranham (südöstlich von Para) lieferte bei derselben Behandlung 51 p.C. Harz und 49 p.C. Oel.

Gleiche Theile Maracaibo und officinelles Ammoniak geben eine trübe Mischung, welche aber bei 40° sogleich klar wird, sich jedoch beim Erkalten wieder ganz trübt. Nimmt man 3 Theile Balsam und 1 Th. Ammoniak, so erhält man auch in der Kälte eine klare Auflösung. Para-Copaiva mischt sich selbst bei 100° in zugeschmolzener Röhre nicht mit Ammoniak, obwohl die Ausbeute an krystallisirter Säure augenscheinlich nicht geringer ist. Offenbar hängt daher *die Mischkraft* der verschiedenen *Copaivasorten mit Alkalien* gar nicht mit ihrem Gehalte an krystallisirbarer Harzsäure zusammen, sondern wird vielmehr bedingt durch die Menge des ätherischen Oeles, durch die Temperatur, durch die Concentration des Alkalis, und durch die Anwesenheit amorpher Säuren, ist also jedenfalls das Ergebniss verwickelter Umstände.

Wir verdanken Buignet den Nachweis, dass die Copaivasorten sich optisch sehr verschieden verhalten. Wie bei den Terpentinen, muss der Begriff Copaiva allgemein gefasst wer-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 40, 266.

den als Bezeichnung einer ganzen Reihe innerhalb gewisser Grenzen wandelbarer Glieder einer chemischen Familie. Der Maracaibo-Balsam gehört zu denjenigen Sorten, welche die Rotationsebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenken, was bei gewöhnlichem nicht statt zu finden scheint, so weit wenigstens meine Erfahrung reicht. Ich fand, dass dieses Drehungsvermögen des Maracaibo-Balsams sich bei einer Flüssigkeitslänge von 50 Mm. auf 12,9° beläuft. Die Messung, mit dem Wild'schen Polaristrobometer ausgeführt, bezieht sich auf die Fraunhofer'sche Linie D im Spectrum der Natriumflamme. Im Gegensatz zu dem Maracaibo fand ich die mir von Gehe & Cie. unter dem Namen *Maranham* gelieferte Sorte um 14,1° nach links drehend. Diese beiden Balsame lassen sich klar mischen; nimmt man dieses im umgekehrten Verhältnisse ihres Rotationsvermögens vor, so dreht das Gemenge nunmehr gar nicht, man hat darin einen *optisch vollkommen unwirksamen Copaiva-Balsam.* Es springt demnach in die Augen, wie sehr Buignet Recht hatte, als er behauptete, die optische Prüfung des Copaiva lasse sich praktisch nicht verwerthen. Alle mir zu Gebote stehenden Proben, mit Ausnahme des oben erwähnten Maracaibo, erweisen sich links rotirend, aber so sehr ungleich, dass alle Abstufungen bis zu nur 1,5° vorkommen, welche geringe Zahl mir eine als „*Bolivia*" bezeichnete Sorte ergab, über deren Herkunft mir nichts näheres bekannt ist*). Die in der Natur vorkommende optische Mannichfaltigkeit kann daher durch die Hand der Arzneiwaarenhändler beliebig vermehrt werden, wenn sie Mischungen vornehmen.

Ich war begierig zu wissen, welchem der Hauptbestandtheile des Maracaibo das Drehungsvermögen zukomme, oder ob es beiden eigen sei. Wenn nun auch in diesem Falle das Harz beinahe die volle Rotation, das bei 220—230° abdestillirte Oel hingegen nur Bruchtheile eines Grades zeigte, so darf diese Wahrnehmung nicht verallgemeinert werden, indem z. B.

*) Dass es im Südosten Bolivias, im Chiquitos-Lande, Copaiferen giebt, ist wohl bekannt. Lehrb. d. Pharmakogn. d. Pflanzenreiches. Berlin 1867, p. 83.

Buignet*) ein ziemlich stark links drehendes Capaiva-Oel anführt, wie schon früher Soubeiran und Capitaine. Es lässt sich aber aus meiner Beobachtung entnehmen, dass dieses Oel enbenfalls, wie das Terpentinöl, in verschiedenen Modificationen auftritt. — Die Metacopaivasäure zeigte 7,6° Rotation nach rechts.

Die Vermuthung liegt nahe, dass bei Copaiva an der optischen Mannichfaltigkeit auch die äusseren Vegetationsbedingungen mit betheiligt sein möchten, was sich freilich nur an Ort und Stelle untersuchen lässt. Sollten aber hierbei zugleich Temperaturverhältnisse in Frage kommen, so müsste dieser Punkt, sollte man denken, auch experimentell erörtert werden können. Ich habe jedoch in dieser Hinsicht nur anzuführen, dass Maracaibo, den ich rasch in geschlossener Röhre auf 220° C. erhitzte, eben so wenig eine optische Veränderung zu erkennen gab, als eine Probe, welche ich mehrere Monate hindurch ebenso bei 100° erhalten hatte. Auch in Betreff der äusseren Beschaffenheit zeigte sich keine Veränderung.

Da sich hinsichtlich des Rotationsvermögens zwischen dem Oele und dem Harze eine so bedeutende Verschiedenheit herausstellt, so lässt sich fragen, wie weit sich dieselbe auch auf die Löslichkeit erstrecke. In dieser Beziehung habe ich nur den Weingeist untersucht, welcher sich in wasserfreiem Zustande unbegrenzt mit Copaiva mischen lässt. Es giebt nur wenige Sorten, welche hierbei einige höchst unbedeutende Flocken ausscheiden. Von der Lösbarkeit des Harzes oder Oeles in absolutem Alkohol soll jedoch hier nicht die Rede sein, denn die Differenzen, worauf es uns ankommt, machen sich bei gewöhnlichem Weingeiste (0,84 spec. Gew.) erst recht fühlbar. Mit diesem ist der Balsam nicht mehr unbegrenzt mischbar, sondern nur, wenn das Gewicht des Weingeistes das 8- bis 15-fache beträgt. Mein Maracaibo z. B. beginnt erst mit 15 Th. Weingeist bei 15° C. eine klare Auflösung zu bilden, andere Sorten mit weniger. Hierbei ist jedoch die Temperatur vom allergrössten Einflusse; denn derselbe Mara-

*) Journ. de Pharm. et de Chem. 40, 261.

caibo mischt sich bei 40° C. vollkommen klar mit dem gleichen Gewichte desselben Weingeistes, was für Maranham z. B. bei 70° noch gar nicht eintritt.

Jenes Gemisch von gleichen Theilen Weingeist und Maracaibo-Balsam trennt sich während des Erkaltens in zwei Schichten. Es fragt sich, wie theilen sich hierbei die Bestandtheile des Balsams in den Weingeist? Das Harz für sich, im Wasserbade vollkommen getrocknet *), hatte 12,7 Th. Weingeist zur Auflösung erfordert, das ätherische Oel sogar 15, wie denn bekanntermassen das Copaivaöl durch geringe Löslichkeit in Weingeit vor der Mehrzahl isomerer Oele höchst ausgezeichnet ist. Blanchet hatte eine Modification, welche das 30-fache Gewicht Weingeist erheischte.

Von jeder der beiden in erwähnter Weise dargestellten klaren Schichten weingeistiger Copaivalösung wurde eine gewogene Menge auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine fernere Gewichtsabnahme nicht mehr eintrat. Es fand sich, dass die untere Flüssigkeitsschichtt 47,5 p.C. ihres Gewichtes an Harz dem Maracaibo-Balsam entzogen hatte, die obere hingegen nur 25,3 p.C. Die untere Schicht stellte demnach vielmehr eine Auflösung von Weingeist in Harz vor, die obere dagegen war vorzugsweise mit dem ätherischen Oele gesättigt. Mit der Menge des zugemischten Weingeistes **) muss sich begreiflicherweise seine Vertheilung wesentlich ändern. Als ich z. B. 4 Th. desselben mit 1 Th. Maracaibo schüttelte und nach der Klärung die obere Schicht abhob, so ergab sich darin nur noch ein Gehalt von 11,7 p.C. Harz. Je mehr man also den Weingeistzusatz steigert, desto mehr nimmt der Harzgehalt der unteren Schicht zu, jedoch nur bis zu gewissen Grenzen, welche für die verschiedenen Balsamsorten ungleich sind. Bei Anwendung von mehr als dem vierfachen Gewichte Weingeist erhält man bald trübe, sich nur langsam klärende Gemische. Ueberhaupt giebt es kein Verhältniss, wodurch man auch nur annähernd eine Trennung von Harz und ätherischem Oele in dieser Weise ausführen könnte.

*) Es giebt nur Spuren eisen- und kalkhaltiger Asche.

**) Hierunter ist immer der käufliche gewöhnliche Weingeist von ungefähr 0,84 spec. Gew. zu verstehen.

Wohl aber lassen sich die obigen Beobachtungen sehr gut zur Auffindung von Ricinusöl in Copaivabalsam verwerthen. Unter den Verfälschungen desselben wird immer in erster Linie das Ricinusöl aufgeführt, weil es sich gleich dem Balsam, und im Gegensatze zu den meisten übrigen fetten Oelen, leicht in absolutem Alkohol löst. Das Ricinusöl ist in chemischer Hinsicht durch so höchst ausgezeichnete Reactionen charakterisirt, dass es sehr leicht nachzuweisen ist, — wenn man es eben nur isolirt hat. Daran aber lassen es die bisherigen Methoden zur Auffindung dieses Oeles fehlen: sie zeigen nicht den sicheren Weg, es aus dem Balsam herauszuschaffen. Diese letztere Aufgabe nun ist leicht zu lösen, wenn man das Verhalten des Ricinusöles zu gewöhnlichem Weingeist ins Auge fast. Beide Flüssigkeiten, in gleichem Gewichte genommen, mischen sich bei 20—25° vollständig klar; erst wenn die Temperatur unter 20—18° fällt, scheidet sich eine geringe Menge Oel aus. In der vierfachen Weingeistmenge löst sich das Ricinusöl auch bei gewöhnlicher Temperatur. Erinnern wir uns jetzt des Löslichkeitsverhältnisses des Copaivabalsams, so ist klar, dass derselbe, wenn mit Ricinusöl gemischt, letzteres an den Weingeist abgeben muss. Die aufschwimmende Schicht wird den grössten Theil des Oeles enthalten. Die Erfahrung hat nach zahlreichen Versuchen diese Erwartung gerechtfertigt, so dass ich zur *Nachweisung* des *Ricinusöles in Copaiva* empfehle, die verdächtige Waare mit der vierfachen Menge gewöhnlichen Weingeistes auf 40—60° zu erwärmen und nach der in der Kälte eingetretenen Klärung die obere Schicht abzuheben. Diese enthält nun neben sehr wenig Harz das etwa vorhandene Ricinusöl*), dessen Geruch nach dem Verjagen des Weingeistes und ätherischen Oeles vermittelst des Wasserbades sehr deutlich hervortritt. Die schmierige Beschaffenheit des Rückstandes macht sich hier unzweideutig geltend, weil in jedem Falle nur wenig Copaivaharz in die abgegossene obere Schicht übergegangen sein kann.

*) In der *untern* Schicht dergleichen nachzuweisen, gelang in einem eigens dazu angestellten Versuche gar nicht.

Ich weiss nicht, ob in Wirklichkeit diese Verfälschung des Copaivabalsams irgend eine Rolle spielt, das Problem hat aber immerhin ein allgemeineres Interesse, so dass ich die Sache noch einen Schritt weiter verfolgte. Gewöhnlich giebt sich in dem so eben erwähnten Abdampfungsrückstande das Ricinusöl ohne weiteres durch den Geruch kund. Wenn man aber etwas davon mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure kocht, so entwickelt sich der abscheuliche Acroleïngeruch, den man beim Ausblasen eines Talglichtes auch wahrnimmt. Angenehmer ist dagegen der Geruch des Oenanthols, welcher sich leicht und unverkennbar hervorrufen lässt, wenn man den Abdampfrückstand, der Ricinusöl enthält, mit gepulvertem Aetzkali oder Natronkalk mischt und erhitzt. Die geschmolzene oder gesinterte Masse riecht noch sehr lange nach Champignons; reines Copaivaharz oder Copaivaöl erzeugen nichts ähnliches. Wird das ganze Verfahren in dieser Art combinirt, so gelingt es mit aller Sicherheit, das Ricinusöl zu erkennen, wenn es nur 5 p.C. vom Gewichte des Copaivabalsams ausmacht. Aber selbst weniger als 1 p.C. lässt sich bei geeigneter geringer Abänderung des Verfahrens mit Sicherheit nachweisen. Ich denke nicht, dass die zum gleichen Zwecke von Buignet*) benutzte Bestimmung des Brechungsexponenten eben so viel leistet und jedenfalls setzt dieselbe ein theures Instrument, eine sehr feine Beobachtung voraus und gewährt schliesslich noch nicht die volle chemische Begründung des Schlusses auf Ricinusöl, da auch Thran, Leinöl, u. s. w., den gleichen Brechungsexponenten besitzen**).

Mein Verfahren dient übrigens auch gleichzeitig zur Entdeckung ätherischer Oele, welche in betrügerischer Weise zugesetzt wären. In Anbetracht des Preises können nicht leicht andere als Terpentinöl und Sassafrasöl in Betracht kommen, welche beide bei niedrigeren Temperaturen sieden als Copaivaöl und in Weingeist reichlich löslich sind, daher beim Abdampfen der „oberen Schicht“ zuerst durch den Geruch wahrnehmbar sein müssten. Und sollte das Terpentinöl in Form

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 40, 336.

**) Ich finde schliesslich, dass es sogar links und rechts rotirendes Ricinusöl giebt!

von Terpentin beigesetzt sein, so hätte man sich zu erinnern, dass in der oben erörterten Weise aus dem Colophonium, das im Abdampfungsrückstande blieb, leicht Abietinsäure in den charakteristischen dreieckigen Krystallen darzustellen wäre.

Das Princip, nach welchem in obigem das Ricinusöl aus Copaiva abgeschieden wird, lässt sich auf manche andere analoge Fälle mehr übertragen und umgekehrt ist es möglich, dass da oder dort andere Flüssigkeiten als Weingeist noch leichter zu benutzende Diffusionserscheinungen darbieten. Im vorliegenden Falle versuchte ich noch die Anwendung des Benzins gleichzeitig mit Weingeist, da sich diese beiden Flüssigkeiten nicht mischen. Der Erfolg schien mir aber keine Vortheile zu bieten.

Zu einer vermittelst des oben mitgetheilten Verfahrens nicht erkennbaren Verfälschung des Copaivabalsams eignet sich der sogenannte *Gurjun-Balsam**). Als unterscheidende Merkmale können benutzt werden die namentlich beim Verdünnen mit Benzol auffallende Fluorescenz, welche bei Copaiva so gut wie gar nicht vorkommt. Ferner verwandelt sich Gurjunbalsam bei 200° in eine zähe feste und fest bleibende Masse, Copaiva bleibt (nach S. 245) vollkommen flüssig. Das Harz des Gurjunbalsams ist weniger löslich als das Copaivaharz. Schon vor 10 Jahren hatte de Vrij gezeigt, dass beim Schütteln des ersteren mit Benzol zahlreiche Flocken ungelöst bleiben, während Copaiva sich klar mischt. Dieses Verhalten lässt wohl Gurjun für sich erkennen, nicht aber in Mischung mit Copaiva. Versetzt man hingegen die filtrirte klare Lösung von Gurjun in Benzol mit Amylalkohol oder auch nur mit Aethylalkohol, so entsteht eine Trübung. Da nun Copaiva, Benzol, Aceton und Amylalkohol vollkommen klar mischbar sind, so ist hierin ein Mittel zur Erkennung von Gurjunbalsam gegeben, welches doch wenigstens einen Zusatz von ungefähr 10 p.C. des letzteren anzeigt. Käme es darauf an, die Schärfe dieser Probe zu steigern, so müsste durch andauerndes Erhitzen im Wasserbade das ätherische Oel ver-

*) Ueber dessen Herkunft vergl. die pharmakognostischen Hand- und Lehrbücher, z. B. das meinige p. 53.

jagt werden. Der Rückstand von reinem Copaivabalsam wird bei 100° vollkommen flüssig; unter 60 — 80° vollkommen spröde; das Gurjunharz verhält sich ganz anders, indem es sich selbst bei 100° nicht eigentlich verflüssigt, aber auch unter 60—80° nicht fest wird, sondern eine eigenthümliche Zähigkeit bewahrt. Dieses Harz löst sich in kochendem gewöhnlichen Weingeist nur zum Theil, es bleibt eine leichte, körnige, doch amorphe Masse zurück, welche selbst von kochendem absoluten Alkohol nicht aufgenommen wird. Der schwer lösliche Antheil des Gurjunbalsams zeigt demnach eine sehr bestimmte Eigenthümlichkeit und würde, wenn grössere Mengen des Balsams zu Gebote ständen, einer genaueren Untersuchung werth sein; möglich, dass er sich mehr dem Wachse anreiht. Auffallender Weise löst er sich in Aether und Benzol, nicht in Kali; er allein bedingt die Weichheit des Abdampfungsrückstandes des Gurjunbalsams, indem der andere von kochendem Weingeist gelöste Theil nun ein ganz sprödes Harz hinterlässt.

Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass es ebenso gut eine ganze Reihe unter sich etwas verschiedener Gurjun- (Dipterocarpus-) Balsame, giebt; der meinige enthält nur 10 p.C. ätherisches Oel und besitzt ein sehr geringes Rotationsvermögen, das aber wegen der dunkeln Färbung des Balsams nicht genau zu messen ist und bei Verdünnung desselben allzu rasch abnimmt. Seine amorphen Bestandtheile zeigen somit bestimmte Eigenthümlichkeiten, während die krystallisirte Gurjunsäure mit der Metacopaivasäure übereinzukommen scheint.

Zum Schlusse sei es gestattet, noch einen Blick auf den Ausgangspunkt dieses Aufsatzes, auf die *Abietinsäure* zu werfen, deren Identität mit Copaivasäure erörtert wurde. Von Seite des gründlichen Bearbeiters der ersteren *) ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die jedenfalls isomere Pimarsäure aus dem Terpentin oder Galipot von Bordeaux (von Pinus maritima) auch mit der Abietinsäure zusammenfalle, welcher Ansicht Maly's, neuerdings auch Kraut**) beigetreten ist,

*) Dies. Journ. **96**, 140.

) Gmelin's Handb. d. organ. Chem. **4, 1753.

während die entgegengesetzte Meinung von Siewert und von Duvernoy*) vertreten wird. Ich habe grössere Mengen von Pimarsäure aus zuvor im Wasserbade völlig getrocknetem Galipot in derselben Weise, wie eben (S. 238) bei Abietinsäure erwähnt, (jedoch vermittelst 2, nicht 3 Theilen verdünnten Weingeistes) dargestellt. Auch nach dem Verjagen des ätherischen Oeles und Wassers verhält sich der Galipot keinesweges wie das Colophonium. Schon das Mikroskop zeigt, dass ein grosser Theil des ersteren krystallisirt ist, aber die rechtwinkeligen langen Täfelchen dieser Harzsäure sehen weder den krummflächigen Krystallen in den hiesigen Abietineen-Terpentinen ähnlich, noch den dreieckigen der Abietinsäure. So weit ich die Sache im Augenblicke verfolgen kann, stimmen die letzteren überein mit der krystallographischen Schilderung, welche Siewert**) für die Sylvinsäure gegeben hat. Auf das allerbestimmteste aber weicht hiervon der krystallographische Habitus der von mir erhaltenen Pimarsäure ab. Niemals kommen hier die dünnen, mit zunehmender Reinheit immer isolirter auftretenden dreieckigen Tafeln der Abietinsäure vor, sondern die rechtwinkeligen Pimarsäure-Tafeln gruppiren sich selbst bei höchster Reinheit immer zu ansehnlichen dichten Warzen, wie sie in Abietinsäurelösungen gar nicht erscheinen. Ich habe einen Ueberschuss beider Säuren in vollkommen reinen Krystallen mit Weingeist bei 40° anhaltend geschüttelt und beide Lösungen unter öfterem Schütteln ein paar Tage bei 12° C. erhalten. Klar abgegossene und gewogene Mengen der gesättigten Lösungen wurden im Wasserbade eingedampft und gefunden, dass die der Abietinsäure 12,89 p.C. enthalten hatte, die der Pimarsäure nur 9,25. Die erstere erforderte mithin das 6,7fache Gewicht Weingeist zur Auflösung, die letztere das 9,8fache.

Bei raschem Eindampfen der Pimarsäurelösung scheiden sich Krystalle aus, bei gleicher Behandlung der Abietinsäure erhält man einen amorphen Harzklumpen, obwohl die krystallisirte Säure bei 100° nicht schmilzt.

*) Dissertation über Pimarsäure. Tübingen 1865.

**) Gmelin 4, 1739.

Es scheint mir also keinem Zweifel zu unterliegen, dass wir es hier mit zwei verschiedenen Säuren zu thun haben.

Duvernoy hat durch die Destillation der Pimarsäure eine in „halben Ellipsen" krystallisirende neue Säure erhalten, die er mit der Sylvinsäure zu identificiren geneigt ist. Erinnert man sich hierbei der oben S. 157 beschriebenen krummflächigen Krystalle, so liegt der Gedanke nahe, dass die durch Wasseraufnahme in unseren Coniferen-Harzsäften anschliessenden Krystalle doch vielleicht nicht Abietinsäure sind, obwohl die entsprechenden Harzrückstände Maly zufolge alle diese letzteren geben. Immerhin ist die wohl charakterisirte Abietinsäure zweifellos bisher nur aus amerikanischem Colophonium gewonnen worden, mir wenigstens ist es nicht gelungen, in der Natur, in den freiwillig körnig gewordenen inländischen Harzen, die Krystallformen der Abietinsäure wieder zu finden.

Aus Galipot habe ich in der Seite 238 angegebenen Weise keine Abietinsäure erhalten und auch darin verhält sich Galipot verschieden vom Colophonium, dass der von 70procentigem Weingeist gelöste Antheil des ersteren nach dem Verjagen desselben und nach völligem Austrocknen selbst durch erneute Behandlung mit zur Lösung nicht hinreichenden Mengen Weingeist keine Krystalle giebt. Zur Gewinnung der Pimarsäure ist es daher zweckmässiger, nach der ursprünglichen Vorschrift Laurent's den Galipot erst mit Weingeist (aber besser mit nur 70procentigem) auszuziehen und den schon krystallisirten Rückstand aus möglichst wenig schwachem Weingeist umzukrystallisiren. Die Ausbeute ist daher auch immer geringer, als bei Colophonium, das zum grössten Theil umgewandelt werden kann, während im Galipot ein sehr grosser Theil sich nicht in krystallisirte Harzsäure überführen lässt.

Die früher allgemein angenommene Entstehung der Harze aus den ätherischen Oelen ist bekanntlich neuerdings wieder fraglich geworden und Maly's Arbeit namentlich macht eine einfache Beziehung der Coniferen-Harze zum Terpentinöl wenig wahrscheinlich. Eine Spaltung des Harzes oder Colophoniums aber, woraus z. B. ätherisches Oel hervor-

ginge, ist noch nicht beobachtet. Bei der Behandlung weingeistiger Harze oder Colophoniumlösungen jedoch fiel mir wiederholt ein unverkennbarer aromatischer Geruch nach Anis auf, obwohl es nicht gelang, ein Oel aus dem Gemische zu erhalten und auch z. B. Zucker sich nicht fand.

Ich denke durch die obigen Bemerkungen bestätigt zu haben, dass

1) die Abietinsäure eine sehr wohl charakterisirte und aus amerikanischem Colophonium mit grosser Leichtigkeit zu gewinnende Säure ist *).

2) Wenn Maly aber dieselbe in den Abietineen-Harzen allgemein verbreitet glaubt, so ist zu erinnern, dass die Form der im Terpentine von Abies excelsa, Abies pectinata, Pinus sylvestris natürlich vorkommenden Kryställchen wenigstens nicht die der künstlich bereiteten Abietinsäure ist..

3) Die Harzsäure der Pinus maritima, die Pimarsäure, ist bestimmt von Abietinsäure verschieden.

4) Wie in den Coniferen-Terpentinen, so giebt es auch in den Copaiva-Sorten mehrere krystallisirende Säuren, welche aber zu den Harzen, von welchen sie begleitet sind, nicht in dem Verhältnisse eines Hydrates stehen, wie die Abietinsäure zum Colophonium.

5) Die Copaivasäure ist von der Abietinsäure verschieden und ohne Einfluss auf das Verhalten des Copaivabalsams zu Alkalien.

6) Durch Mischung kann man optisch unwirksamen Copaivabalsam herstellen.

7) Ricinusöl, selbst wenn es nur 1 p.C. beträgt, lässt sich in Copaiva sicher nachweisen.

8) Die Nachweisung des Gurjunbalsams gelingt ebenfalls, wenn die geringe Löslichkeit seiner amorphen Bestandtheile berücksichtigt wird.

Bern, Mai 1867.

*) Auch ihr Natriumsalz krystallisirt in schönen Warzen.

XXXIV.

Notizen.

1) Neue Bereitungsweise des Sauerstoffs.

Das Verfahren von A. Mallet (Compt. rend. t. 64, p. 226) beruht auf der Eigenschaft des Kupferchlorür Cu_2Cl, Sauerstoff aus der Luft zu absorbiren und ein Oxychlorür $CuCl,CuO$ zu bilden, das auf 400° erhitzt den Sauerstoff wieder abgiebt, und das Chlorür regenerirt.

Durch diesen Process kann man hinreichend reinen Sauerstoff fast ohne Verlust des ursprünglichen Materials erhalten, denn dieser kann bei Apparaten, die die Darstellung im Grossen gestatten, vermieden werden. Das in horizontalen, um ihre Axe drehbaren Retorten befindliche Material wird nie aus diesen entfernt, sondern Destillation und Absorption wird in demselben Gefässe vorgenommen.

Um das Schmelzen des Kupferchlorürs zu vermeiden setzt man diesem Sand oder Thon zu. Die Rotation der Retorten dient dazu, die Temperatur bei der Destillation gleichmässig zu vertheilen und bei der Absorption die Substanz recht innig mit der Luft in Berührung zu bringen. Die zur Zersetzung nöthige Temperatur ist verhältnissmässig sehr niedrig, sie überschreitet nicht die Temperatur, wobei sich chlorsaures Kali zersetzt, denn im Kleinen kann man mit Glasgefässen operiren.

Die Absorption geht sehr schnell vor sich, wenn die Substanz etwas feucht und der Luftstrom genügend ist. Bei der Rotation der Retorten sind drei bis vier Stunden ausreichend.

Man hat fast keinen Verlust, denn bei einer Reihe von zwölf Operationen, die der Vf. nach einander mit demselben Material anstellte, das bei der Absorption stets aus der Retorte entfernt wurde, verloren 100 Grm. 9 Grm. und lieferten 36,760 Liter Sauerstoff, was einen Verlust von 1 Kilogrm. auf 4 Kubikm. ergiebt. Nimmt man die Destillation und Absorption in ein und demselben Gefässe vor, so ist der Verlust fast gleich Null. 1 Kilogrm. Material liefert überdiess 28 bis 30 Liter Gas.

Mit demselben Material und demselben Apparate lässt sich auch auf eine sehr einfache Weise Chlor darstellen. Man braucht nur zu dem Oxychlorür Salzsäure hinzuzufügen, die dasselbe in Chlorid CuCl umwandelt. Im Grossen würde man gasförmige Salzsäure, wie sie bei der Sodafabrication sich bildet, verwenden.

2) Ueber eine von alten Völkern Südamerikas dargestellte Legirung von Kupfer, Silber und Gold

giebt A. Damour folgende Notiz (Compt. rend. t. 64, p. 100). Das untersuchte Stück Legirung war eine dünne Platte, die mit verschiedenen Figuren in Relief verziert war; sie brach bei schwacher Biegung und war an einigen Stellen mit einer Kruste von Kupferoxydul und kohlensaurem Kupferoxyd bedeckt. Im frischen Bruche war ihre Farbe blassroth, ähnlich der des Kupfers. Das spec. Gew. betrug 10,41. Sie schmilzt nahezu bei der Temperatur, wo Gold schmilzt. Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt sie und überzieht sich mit einer grauen Kruste. Mit Borax geschmolzen, färbt sie den Fluss bläulichgrün, und bildet ein rothes Korn, das sich nicht mit dem Achatpistill, wohl aber durch den Hammer ausplatten lässt. Die Legirung färbt die Phosphorsalzperle dunkel, blaugrün, und bei fortgesetztem Schmelzen erhält man ein dehnbares, hellgelbliches Korn.

Salpetersäure löst selbst in der Kälte leicht das Silber und Kupfer auf; Gold bleibt in der Form des Stückes schwammig zurück. Die Analyse gab folgende Resultate:

Gold	0,3549
Silber . . .	0,1194
Kupfer . . .	0,5235
	0,9978

Das Gold und Kupfer wurden in metallischem Zustande, das Silber als Chlorsilber gewogen.

3) Ueber das Thalliumamalgam

giebt J. Regnauld (Compt. rend. t. 64, p. 611) einige Notizen. Das Thallium verbindet sich direct mit Quecksilber. Bringt man Quecksilber mit oxydfreiem Thallium zusammen, so tritt

schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Vereinigung beider ein, und bei dieser Verbindung wird Wärme frei. Das Thallium verhält sich elektropositiv gegen das Amalgam.

4) Ueber die Adhäsion der Gase an der Oberfläche fester Körper.

Von

M. Matteucci.

(Compt. rend. t. 64, p. 14.)

Es ist bekannt, dass wenn man in zwei mit destillirtem Wasser gefüllte Röhren ein Paar gut gereinigte und zuvor erwärmte Platinplatten bringt und in die eine Röhre etwas Wasserstoffgas und in die andere etwas Sauerstoffgas treten lässt, beim Schliessen der beiden Platinplatten ein elektrischer Strom entsteht, der so lange dauert, als noch Gase im freien Zustande vorhanden, und dass diese unter Bildung von Wasser verschwinden. Wenn ein elektrischer Strom Wasser zersetzt, so adhäriren die dabei sich entwickelnden Gase auf den Elektroden und taucht man diese in Wasser, so erhält man einen secundären Strom wie in angegebenem Versuch.

Platten von Platin, Gold, Silber, Glas, Porzellan, die man einige Zeit in Wasserstoffgas gelegt hat, sind nach dem Herausnehmen mit einer Schichte von adhärirendem Gas umgeben; genau so verhalten sie sich in Sauerstoffgas. Bringt man Körper, die vorher in Wasserstoffgas gewesen sind, in Sauerstoffgas oder umgekehrt, so bemerkt man eine Verminderung des Gasvolumens, die nicht eintreten würde, wenn man die Platten vor dem Eintauchen in das zweite Gas erwärmt hätte, ein Beweis von der Adhäsion einer Gasschicht auf festen Körpern.

XXXV.

Ueber die Elementaranalyse organischer Körper.

(Hierzu Tafel I.)

Einen neuen Beitrag zur Lösung des Problems, in den organischen Körpern Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, ja selbst den Stickstoff in ein und derselben Menge von Substanz quantitativ zu ermitteln, hat E. H. v. Baumhauer mitgetheilt (Extrait des Archives Néerland. T. I).

Die Bestimmung des Sauerstoffs besteht wesentlich in der Anwendung eines zur Verbrennung der Kohle erforderlichen Salzes, dessen Sauerstoffgehalt constant und leicht vollständig auszutreiben ist. Als solches hat der Vf. das schon von Ladenburg (dies Journ. 96, 346) jedoch in einer andern Weise angewendete jodsaure Silber am geeignetsten gefunden.

Das Verfahren für die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs ist folgendes (s. die Zeichnung):

Die an beiden Seiten offene Verbrennungsröhre von etwa 70—80 Cm. Länge enthält bei *z* einen Pfropfen von Kupferdrehspänen 20 Cm. lang, bei *x* Bruchstücke von gewaschenem und geglühtem Porcellan (10 Cm.), bei *c* eine 25 Cm. lange Schicht körnigen Kupferoxyds, bei *e* ein Schiffchen mit der zu analysirenden Substanz und bei *a* ein Schiffchen mit einer gewogenen Menge jodsauren Silberoxyds.

Zuerst wird, wenn das Kupferoxyd völlig ausgeglüht und erkaltet ist, die Schicht *z* in starkes Glühen versetzt und aus dem Apparat *A* ein schwacher Wasserstoffstrom übergeleitet. Hierauf verjagt man den Wasserstoff durch einen Strom Stickstoffgas aus dem Behälter *B*. Diese beiden Gase werden, ehe sie ins Verbrennungsrohr treten, durch das in *n* glühende Kupfer vom Sauerstoff befreit und dann durch Röhren geleitet, deren erste mit Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücken, die zweite Natronkalk und Chlorcalcium enthalten.

Ist die Verbrennungsröhre mit Stickstoff gefüllt, so legt man das Chlorcalciumrohr *i* und den Kaliapparat *k* vor, welcher bei *X X* mit der Luft communicirt, lässt den Stickstoff

noch eine Weile durchstreichen und wägt dann die beiden Apparate, worauf sie wieder an der Verbrennungsröhre befestigt werden.

Nun beginnt die Verbrennung in gewöhnlicher Weise und wenn die zu untersuchende Substanz verkohlt ist, erhitzt man das jodsaure Silber langsam und successiv bis es völlig zersetzt ist. Während dieser ganzen Zeit geht fortwährend ein schwacher Stickstoffstrom durch den Apparat, der nach beendigter Verbrennung während des Erkaltens der Theile von *X* bis *a* noch eine Zeitlang erhalten wird. Die Schicht bei *z* nämlich bleibt im Glühen und wenn die Apparate *i* und *k* losgeknüpft und gewogen sind, legt man ein neues gewogenes Chlorcalciumrohr an die Verbrennungsröhre und vertauscht den Stickstoffstrom mit einem Wasserstoffstrom. Es wird nun dasjenige Kupferoxyd, welches in *z* aus dem überschüssigen Sauerstoff des jodsauren Silbers entstanden ist, reducirt und sein Sauerstoff in der Gestalt von Wasser entfernt, welches im neuen Chlorcalciumrohr zur Wägung gelangt.

Man hat nun alle Daten für die Berechnung des Sauerstoffgehalts der Substanz. Nennt man *a* die in der gefundenen Kohlensäure enthaltene Sauerstoffmenge, *b* die in dem bei der Verbrennung der Substanz aufgefangenen Wasser enthaltene, *b'* die in dem Wasser des zweiten Chlorcalciumrohrs enthaltene und *c* die in dem jodsauren Silber enthaltene, so ergiebt sich die in der Substanz vorhandene Sauerstoffmenge *O* aus der Gleichung

$$O = a + b + b' - c.$$

Als Belege für die Methode giebt der Vf. zwei Beispiele:

In 0,452 Grm. Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, mit 1,256 $AgJO_6$ verbrannt, war $a = 0{,}322$, $b = 0{,}08$, $b' = 0{,}133$, $c = 0{,}2125$, folglich $O = 0{,}3227 = 71{,}39$ p.C. Die Rechnung verlangt 71,11 p.C.

In 0,493 Grm. Harnsäure, mit 4,125 Grm. $AgJO_6$ verbrannt, war $a = 0{,}4676$, $b = 0{,}0951$, $b' = 0{,}2747$, $c = 0{,}6979$, also $O = 0{,}1395 = 28{,}30$ p.C. Die Rechnung für $C_5H_4N_4O_6$ verlangt 28,58 p.C.

Soll in einer Substanz neben dem Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff auch der Stickstoffgehalt bestimmt werden, so

dient dazu der hinter dem Kaliapparat *k* angebrachte Apparat. Dieser besteht aus einer in C.C. getheilten Röhre *M* und einer ungetheilten *N*, beide von gleichem Durchmesser, an beiden Seiten offen und mit einander durch eine solide Kautschuckröhre verbunden. Zwischen ihnen ist auf dem sie tragenden Brett die in Mm. getheilte Glasscala *Q*, das Heberbarometer *O* und das Thermometer *T* befestigt. Das Verfahren ist folgendes:

Wenn die Vorrichtungen so weit gediehen sind, dass, wie im Vorigen beschrieben, die Apparate *i*, *k* gewogen und mit Stickstoff gefüllt sind, ferner das eingegossene Quecksilber die Röhren *M* und *N* etwa halb füllt, zieht man *N* an der über die Rolle *s* laufenden Schnur in die Höhe und füllt in Folge dessen das Rohr *M* mit Quecksilber ganz an. Hierauf wird durch die Kautschuckröhre *s s* der Kaliapparat *k*, der für diese Operation noch mit Kalistücken *r r* versehen ist und horizontal stehen muss, damit in *m* ungehinderter Gasdurchgang statt finde, mit der Röhre *M* dicht verbunden und der Stickstoffstrom noch so lange unterhalten, bis das in *M* fallende Quecksilber Theilstriche der Röhre trifft. Dann wird der ganze vordere Theil der Verbrennungszurichtung durch den Quetschhahn *b* abgesperrt und das Rohr *N* so weit herabgesenkt, bis in ihm die Quecksilberoberfläche etwa 200 Mm. tiefer als in dem Rohr *M* steht. Nun löscht man alle Lampen aus, lässt vollständig erkalten und notirt die Quecksilberstände in den Röhren *M* und *N* nach der Scale *Q*, in *M* auch an der C.C.-Theilung desselben, ferner Barometer- und Thermometerstand. Hierauf bringt man durch Heben von *N* die Quecksilberoberflächen in *M* und *N* nahezu in gleiches Niveau, wartet $^1/_2$ Stunde und macht dieselben Notirungen wie eben erwähnt. Dadurch ergiebt sich der Gasinhalt *V* des ganzen Apparats nach der Formel

$$V = \frac{T(b' - k')}{(b \pm k) - (b' - k')}$$

worin *T* die Differenz in C.C. zwischen den beiden in *M* abgelesenen Volumen bedeutet, *b'* die Barometerhöhe der ersten, *b* die der zweiten Ablesung, *k'* die Differenz des Quecksilberniveaus in den Röhren *M* und *N* bei der ersten, *k* dieselbe bei

der zweiten Notirung; diese kann selbstverständlich positiv, negativ, auch = 0 sein. Das so erhaltene Gasvolum wird schliesslich wie bekannt mit Berücksichtigung des Barometerdrucks und der Temperatur auf 0° corrigirt.

Nun beginnt die Verbrennung wie oben, jedoch ohne Wegnahme des Quetschhahns *b* und ohne das jodsaure Silber zu erhitzen. Ist die Verkohlung vorüber und der Apparat mehrere Stunden lang erkaltet, so nimmt man an dem Gasapparat wieder die eben beschriebenen Volumablesungen vor und erhält in der Zunahme das Volum Stickstoff der Substanz, welches nach üblicher Weise in Gewicht übertragen wird.

Darauf wird der Gasaufsammlungsapparat bei *XX* von dem übrigen Theil des Verbrennungsapparats losgelöst, der Quetschhahn *b* weggenommen und die Verbrennung von Neuem eingeleitet. Der schwache Stickstoffstrom durchströmt die im Glühen befindliche Röhre, das Erhitzen des jodsauren Silbers vollbringt die Oxydation nnd der Wasserstoffstrom beschliesst wie oben angegeben die Vollendung der Analyse.

Analytische Belege für diesen Theil des Verfahrens hat der Vf. nicht gegeben.

[So sinnreich und verhältnissmässig nicht zu complicirt diese Methode für die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs ist, so scheint sie doch ein Bedenken zu treffen, wenn dieses nicht durch Zusatz von Kupferoxyd zu der im Schiffchen verbrennenden Substanz gehoben wird. Es ist nämlich bekannt, dass viele organische Substanzen, für sich erhitzt, ihren Stickstoffgehalt nicht vollständig abgeben, dass sie es auch im Gemenge mit Kupferoxyd nur dann thun, wenn dieses in reichlicher Menge und innig mit der Substanz gemischt, vorhanden ist. D. Red.]

XXXVI.

Einige Beiträge zur Experimental-Chemie.

Von

Gustav Merz.

1) Das *blaue Licht des im Sauerstoff verbrennenden Schwefels* lässt sich durch Anwendung einer schwer schmelzbaren Kugelröhre *längere Zeit andauernd* und *sehr intensiv* erhalten. In die Kugel bringt man einige Grm. Schwefel und in die enge Röhre vor der Kugel einen Kohlensplitter, den man, sobald der Sauerstoff langsam durchströmt, mittelst einer Lampe von aussen entzündet und dann auf den Schwefel gleiten lässt; letzterer wird dann, wenn er schon brennt, mit der Lampe beliebig stärker erhitzt, um dadurch, wie durch Veränderung der Geschwindigkeit des durchströmenden Sauerstoffs die Verbrennung zu reguliren. Die schweflige Säure leitet man in Natronlauge. Ohne obigen Kunstgriff mit dem Kohlensplitter hat man öfters kleine Explosionen beim Beginn zu gewärtigen.

2) In manchen Fällen ist es unbequem, *zur Entzündung des Wasserstoffs oder Knallgases* die Spannungselektricität zu benutzen. In Ermangelung einer Elektrisirmaschine verwende ich die *in Wärme umgesetzte strömende Elektricität*, z. B. bei der elektrischen Pistole. Letztere kann man sich ganz einfach aus einem stark wandigen 10 Cm. langen und 3 Cm. weiten Glasrohr herstellen, in dessen Ende ein Kork mit einem durch Glasröhrchen gesteckten dünnen Platindraht, an dessen äusseren Enden sich stärkere Drahtösen befinden, eingekittet ist, während das andere Ende durch einen lang angebundenen und nicht zu fest sitzenden Kork verschliessbar ist. Diese Einrichtung gewährt den Vortheil, dass man den Draht in der mit reinem Wasserstoff gefüllten Röhre glühen sieht, wogegen die Explosion erst dann möglich wird, wenn durch momentanes Lüften des Korkes etwas Wasserstoff aus- und Luft eingetreten ist.

3) Ein die *verschiedenen Entzündungstemperaturen gasförmiger Stoffe* anschaulich machender Versuch ist folgender.

Ein 2 Mm. dicker Kupferdraht wird mit dem zu einem 1 Cm. weiten Ring zusammengebogenen Ende in der Bunsen'schen Flamme zum Glühen gebracht und dann im geeigneten Momente in ausströmendes Leuchtgas, oder in einen Wasserstoffstrom, über ein Schälchen mit Aether oder mit Schwefelkohlenstoff geführt. Der Aetherdampf entzündet sich nur an dem fast bis zum Schmelzen erhitzten Draht, während das Leuchtgas sich schon in Hellrothglühhitze und der Wasserstoff am rothglühenden Draht entzündet. Der Schwefelkohlenstoff kann noch wiederholt mit dem längst nicht mehr glühenden Draht entzündet werden. Die verschiedenen Temperaturen kann man aus der verschiedenen Lichtemission und aus der zum Entzünden nöthigen Schnelligkeit des Herüberführens des Drahtes erkennen.

4) *Instructive* und sehr *schnell auszuführende Diffusionsversuche* sind ausser den gewöhnlichen folgende. Ein ca. 10 Cm. weiter Trichter wird mit einer straff ausgespannten *Kautschukmembran*, wie sie in den bekannten rothen Luftballons geboten ist, überzogen, wobei das Abgleiten des übergelegten Randes durch Aufstreichen von geschmolzenem Schwefel verhindert wird. Der Trichter wird nun, mit der weiten Mündung nach unten gekehrt, durch ein kurzes Kautschukrohr mit einem U-förmig gebogenen Glasrohr verbunden, dessen langer abwärts steigender Schenkel unten umgebogen ist und in Wasser taucht. Senkt man den Trichter in ein flaches cylindrisches Gefäss mit *etwas Aether*, so dass der letztere noch 1 Cm. von der Membran entfernt ist, so findet rasch eine starke Diffusion des Aetherdampfes in den Trichter statt, so dass sich die Membran stark nach aussen wölbt und die Luft schnell aus dem Trichter durch das Wasser entweicht. Kehrt man nach beendigter Diffusion den Versuch um, indem man das Gefäss mit Aether entfernt, so diffundirt der Aetherdampf wieder sehr schnell aus dem Trichter, so dass sich die Membran stark nach innen wölbt und das Sperrwasser, wenn die Röhre eng ist, fusshoch emporgedrückt wird. Ferner zeigt eine *Collodiummembran* sehr gut ihre grosse *Durchlässigkeit* für *Ammoniakgas*, während sie für *Chlorwasserstoffgas weniger durchlässig* ist. Man überzieht zwei etwa 10 Cm. weite Trichter mit Collodiumhaut,

indem man das Collodium auf einer Glasplatte ausgiesst, dann die noch feuchte Haut ablöst, auf den Trichter breitet und die vorstehenden Ränder schnell mit dem genässten Finger festklebt. Das Abgleiten des Randes wird durch baldiges Aufstreichen von Lack oder geschmolzenem Wachs verhütet. Die beim Trocknen sich sehr straff spannende Haut reisst unter Umständen; um diess zu verhindern, muss man das Collodium aus ganz wasserfreiem Aether und Alkohol bereiten (ebenso zur Anfertigung der Luftballons), da wasserhaltiges Collodium eine Haut liefert, welche beim Trocknen ausserordentlich stark zusammenschrumpft. Andererseits ist es beim Aufbewahren der Trichter zweckmässig, die Luft in denselben dadurch feucht zu halten, dass man die enge Röhre in eine mit verdünntem Weingeist gefüllte Flasche tauchen lässt, aus der auch noch ein Docht in den Trichter hineinführt. Sollte später die Haut so stark eingetrocknet sein, dass sie undurchlässig ist, so genügt ein Aufpinseln von Alkohol, um sie wieder permeabel zu machen. Der Versuch selbst besteht darin, dass man mittelst einer einfachen spritzflaschenähnlichen Vorrichtung ammoniakhaltige Luft in den Trichter bläst und ihn in ein Becherglas senkt, dessen Boden mit roher Salzsäure bedeckt ist; es bilden sich sofort ausserhalb des Trichters die dicksten Salmiaknebel, während der Trichter selbst klar bleibt. Bläst man dagegen in den anderen Trichter chlorwasserstoffhaltige Luft und senkt ihn in ein Ammoniak enthaltendes Glas, so bildet sich nur im ersten Moment ausserhalb des Trichters etwas Salmiak, während der Trichter selbst sich bald mit dickem Salmiaknebel erfüllt.

Die *dünne Haut unter der kalkigen Schale des Eies* eignet sich gut, um die *starke Diffusion des Wassers,* im *Gegensatz zum Alkohol* zu zeigen. Ein Hühnerei wird durch Einlegen in verdünnte Salzsäure und öfteres Abreiben in etwa $^1/_2$ Stunde von der kalkigen Schale gänzlich befreit und dann, ganz in Wasser untergetaucht, auf einer Wage ins Gleichgewicht gebracht. Schon in $^1/_2$ Stunde hat es merklich an Gewicht zugenommen und quillt beim längeren Liegenlassen zuletzt sehr stark auf. Lässt man dagegen das Ei nun in Weingeist tauchen, so zeigt in ganz kurzer Zeit die Wage eine Gewichtsabnahme an.

5) *Die grosse Capacität der menschlichen Lunge* wird anschaulich gemacht, wenn man eine ca. 5 Liter fassende Glasglocke in einer pneumatischen Wanne fest anbindet und dann durch einen weiten, mit weitem Glasmundstück versehenen, bis in das Gewölbe der Glocke reichenden Gummischlauch bei zugehaltener Nase und nach völligem Aus- resp. Ein-Athmen in einem Athemzuge die Luft aus der Glocke aussaugt, resp. das Wasser aus der Glocke herausbläst. Dagegen wird das kleine Volumen der mit jedem Athemzuge ein- und austretenden Luft sichtbar, wenn man bei zugehaltener Nase durch ein weites Glasrohr in einen damit verbundenen ca. $^1/_2$ Liter fassenden Collodiumballon (feuchte Thierblase) athmet.

6) *Die Gase*, welche sich beim *Verbrennen des Pyroxylins im offenen Gefässe* entwickeln, kann man leicht auffangen, um den Gehalt derselben an Stickstoffoxyd und Kohlenoxyd nachzuweisen. Man steckt in ein enges und ca. 10 Cm. langes Probirröhrchen etwa $^1/_2$ Grm. Schiessbaumwolle oder Schiesspapier, woraus man einen langen Wickel gebildet hat, und führt das Glas, wenn das Pyroxylin ca. 2 Cm. weit verbrannt ist, sehr rasch und etwas geneigt haltend, unter die Mündung eines in der Wanne bereitstehenden und mit Wasser gefüllten Cylinders von ca. 20 Cm. Länge und 6 Cm. Weite. Auf gefahrlose Weise sammeln sich so in einigen Augenblicken ca. 300 C.C. eines trüben Gases an, welches beim Herausheben des Cylinders mit der eintretenden Luft rothe Dämpfe bildet und für sich entzündet mit hoher Flamme brennt.

7) *Die Entstehung von Kohlenoxydgas durch Zersetzung von Kohlensäure mittelst glühender Kohle* ist leicht zu demonstriren durch Anwendung einer kleinen Platinröhre, die man sich durch Zusammenrollen eines ca. 8 Cm. langen und 4 Cm. breiten Platinbleches herstellt, so dass eine ca. 6 Cm. weite Rolle entsteht. Diese wird an beiden Enden auf kurze Glasröhren geschoben, mittelst dünnen Drahtes befestigt und nun mit Kohlensplittern lose ausgefüllt, so dass man durch Erhitzen der Platinröhre bis zum Hellrothglühen die hindurchgeleitete Kohlensäure leicht zersetzen, und das Kohlenoxyd direct anbrennen oder über Wasser auffangen kann.

8) *Das Verhalten der Kohlensäure zu Wasser unter höherem Druck* lässt sich mit folgender Vorrichtung erläutern. Ein möglichst gleichweites, dickwandiges, ca. 12 Mm. weites und 40 Cm. langes Glasrohr ist an einem Ende zugeschmolzen und am anderen wenig ausgeweitet. In dieses Rohr passt ein luftdicht schliessender, aber doch sehr leicht zu bewegender Kolben, dessen Stange ein Holzstab mit rundem Griff ist, und dessen Liderung ein hinreichend weites, an die Kolbenstange festangebundenes, vorn aber ca. $1^1/_2$ Cm. weit freiliegendes Stück glattes Kautschukrohr bildet, in welches eine kleine Stein- oder Glaskugel, wie sie zum Spielen dient, von solchem Durchmesser eingelegt wird, dass die hierdurch etwas ausgebauchte Kautschukröhre völligen Schluss bewirkt. Ist die Glasröhre über Wasser bis auf 6 Cm. gefüllt, so lässt sich der genässte Kolben leicht einsetzen und beliebig weit hineinschieben; schüttelt man nun heftig, so zeigt sich das Wasser, wenn man den Kolben wieder in seine frühere Lage bringt, stark moussirend, während es ohne Schütteln keine überschüssige Kohlensäure aufnimmt.

9) Bekanntlich *giebt es eine Grenze, über die hinaus die Oberfläche einer leuchtenden Flamme nicht vergrössert werden darf, ohne dass sich die Lichtmenge verringert.* Folgender Apparat macht diess anschaulich. Ein kurzer ca. 4 Cm. weiter Glascylinder ist an einem Ende mit kurzem Ansatzrohr zur Einleitung des Leuchtgases und am anderen Ende mit einem Kranz von ca. 10 engen und kurzen Fortleitungsröhrchen besetzt; auf letzteren sind mittelst kurzer Kautschukröhrchen ca. 8 Cm. lange und zu einer Spitze ausgezogene Glasröhrchen aufgesetzt, welche kurz über der Verbindungsstelle durch eine kranzförmig durchlöcherte Pappscheibe gesteckt sind und weiter oben durch einen engen Kautschukring (Abschnitt einer Kautschukröhre) gegen einander gedrückt werden. Im normalen Zustande fliessen nun sämmtliche Flammenstrahlen zu einer grossen Flamme von bedeutender Lichtstärke zusammen; verdreht man aber die Pappscheibe ein wenig, so dass die Spitzen der Glasröhren auseinander gezerrt werden, so werden die einzelnen Flammen von einander getrennt und die Leuchtkraft nimmt in höchst überraschender Weise ab, während der

normale Effect durch Zurückdrehen der Pappscheibe wieder herbeigeführt wird.

10) Der von Roscoe angegebene interessante Versuch, die Verbindung *von Wasserstoff und Chlor durch den Einfluss der wirksamen Strahlen des Magnesiumlichtes* zu bewirken, ist sehr sicher und ohne Bruch des Glases auszuführen, wenn man eine recht dickwandige Glasröhre von ca. 3 Cm. Weite und 20 Cm. Länge wählt, und diese nach dem Einfüllen der Gase, was auch bei Tage unter einem Futteral geschehen kann, mit einem Korke nicht zu fest verschliesst. Ist das Gemenge ganz richtig zusammengesetzt, so reicht ein secundenlanges Brennen von Magnesiumdraht in unmittelbarer Nähe des Glases hin, die Explosion zu bewirken.

11) Der durch Ausziehen der Knochen mit verdünnter Salzsäure erhaltene *Knochenknorpel* lässt sich *für die Dauer weich* erhalten, wenn man ihn nach dem völligen Auswässern einige Tage in concentrirtes Glycerin legt und dann einige Tage abtropfen lässt. Er eignet sich in diesem Zustande sehr gut zur genauen Besichtigung und zeigt namentlich die zellige Structur deutlich.

12) Die *verschiedenen Entzündungstemperaturen von Phosphor, Schiessbaumwolle, Knallquecksilber, Schwefel, Schiesspulver etc.* kann man zur Anschauung bringen durch Benutzung eines kreissectorförmig geschnittenen dünnen Kupferbleches mit ca. 130° Centriwinkel und 10 Cm. Radius, welches an einem Stiel im Retortenhalter befestigt und im Mittelpunkt durch eine Gasflamme erhitzt wird. Die zu entzündenden Substanzen werden in sehr kleinen Mengen auf den Umfangsrand des Sectors aufgelegt.

13) Ein *zur Prüfung auf Jod ganz geeignetes Stärkepapier* ist das gewöhnliche weisse Schreibpapier, welchem fast stets Stärke einverleibt ist. Macht man auf solchem Papiere Züge mit einer verdünnten Lösung von jodsaurem Kali, so erscheinen dieselben, sobald man ein eben angebranntes Streichhölzchen darunter hin bewegt, sofort blauschwarz.

14) Die *Wirksamkeit der Bucher'schen Feuerlöschmasse* (66 p.C. Salpeter, 30 p.C. Schwefel, 4 p.C. Kohle) *lässt sich für populäre Vorträge im Kleinen gut nachweisen.* Man zündet

auf einem etwa 10 Cm. weiten Schüsselchen ein Feuer aus Holzspähnen an, stellt dicht daneben einen kleinen Thontiegel mit wenig Grammen der Löschmasse, und bedeckt das Ganze, wenn die letztere angezündet ist, mit einer wenigstens 30 Cm. weiten und 50 Cm. hohen Glasglocke mit einer Oeffnung im Gewölbe. Hält man die Glaswand möglichst entfernt von der Löschmasse, so ist das Reissen des Glases nie zu befürchten.

15) Die *Entstehung des Kochsalzes* aus Chlor und Natrium lässt sich nicht gut handgreiflich nachweisen, wohl aber die *aus Chlorwasserstoff und Natrium.* In ein mit einer grösseren Glasglocke zu bedeckendes Gläschen mit etwas starker Salzsäure wirft man nach und nach kleine Natriumstücke, welche sich unter Feuererscheinung allmählich lösen. Das gebildete Chlornatrium scheidet sich sofort aus und kann nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Weingeist und Abgiessen der klaren Säure auf einer Gypsplatte ausgebreitet und dort noch einige Male mit Weingeist gewaschen werden, so dass der Geschmack des Pulvers bald rein salzig ist.

16) Das von Böttger zuerst angegebene *eigenthümliche Verhalten des zweifach chromsauren Ammoniumoxydes*, sich beim Erhitzen in eine voluminöse, Theeblättern ähnliche Masse von Chromoxyd zu verwandeln, wird noch interessanter *bei einem grösseren Gehalt des Salzes an Chromsäure.* Zunächst bereitet man sich einfach chromsaures Ammoniumoxyd auf irgend eine Weise z. B. dadurch, dass man eine gewogene Menge Chromsäure neben einer Schale mit einem Gemisch von Salmiak und feuchten Kalkhydrat oder mit Salmiakgeist unter einer Glasglocke einige Tage stehen lässt, bis die Farbe des Salzes durchweg gelb erscheint und die Gewichtszunahme die Aufnahme von 1 Aeq. Ammoniumoxyd anzeigt; dann mischt man der Masse noch 2mal so viel Chromsäure, als man erst angewendet hatte, innig bei, trocknet das orangefarbene Pulver (wahrscheinlich 3fach chromsaures Ammoniumoxyd) im Wasserbad völlig aus und bewahrt es abgeschlossen auf. Erhitzt man eine kleine Quantität davon in einem Platinlöffelchen hoch über der Lampe, so kommt die Masse zum Schmelzen, bläht sich stark auf und verwandelt sich unter Entwickelung von Wasser und Stickstoff in eine sehr volu-

minöse Masse von schwärzlichem chromsauren Chromoxyd. Hierbei bilden sich sehr zierliche spiralig gewundene und fein zugespitzte Ausläufer, die besonders dann an Pflanzenformen erinnern, wenn ihre Farbe grün geworden ist. Diess geschieht aber durch Reduction der noch vorhandenen Chromsäure zu Chromoxyd, indem man die schwärzliche Masse in die Flamme oder unmittelbar nach ihrer Entstehung in einen Strom von unverbranntem Leuchtgas oder in Aetherdampf hält. Unter hellem Erglühen werden alle Stellen nach und nach hellgrün und es zeigt dieses Chromoxyd sehr deutlich die bekannten katalytischen Eigenschaften.

17) Das *sogenannte chinesische Graspapier*, welches nach dem Anzünden fortglimmt und sich dabei in sehr schmale gekräuselte Streifen von durch Chromoxyd grün gefärbter Asche verwandelt, habe ich aus sehr gutem, ganz homogenen, weissen Schreibpapier hergestellt, und zwar durch Eintauchen in eine kalt gesättigte Lösung von saurem chromsauren Kali, der man Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt hat.

18) Die *gewöhnliche Schiessbaumwolle* sowie das Schiesspapier werden *durch Tränken mit einer kaltgesättigten Lösung von saurem chromsauren Kali*, der man Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt hat, im *hohen Masse explosiver*. Durch einen sehr gelinden Hammerschlag lässt sich so präparirtes Pyroxylin entzünden und ein aus der Wolle gedrehter langer Faden verbrennt mit rapider Schnelligkeit; schmale Streifen des so präparirten Papieres sind als sicher brennende Lunten sehr gut zu benutzen. Formt man aus einem 3 Cm. langen und $1^1/_2$ Cm. breiten Stückchen dieses Papieres einen spiraligen festgerollten Wickel, so zeigt derselbe beim Verbrennen auf dem Tisch oder in der Luft sehr heftige Reactionserscheinungen, ähnlich den Raketen, und hinterlässt eine sehr lockere grüne Asche.

19) *Das Uranglas* zeigt bekanntlich bei Kerzenlicht nicht seine *grüne Fluorescenz*, sondern erscheint einfach gelb; *das Licht* des *Magnesiumdrahtes* lässt die grüne Farbe in voller Schönheit hervortreten.

20) Eine *Lösung von eisensaurem Kali* wird für *Vorlesungs-*

zwecke einfach auf folgende Weise dargestellt. Man bereitet eine Lösung von 5 Theilen Aetzkali in 8 Theilen Wasser und setzt hierzu unter heftigem Umschütteln $^1/_5$ des Volumens derselben von einer etwa 16° Bé. zeigenden Lösung von Eisenchlorid. In dieses Gemisch von Wasser, Chlorkalium, Aetzkali und Eisenoxydhydrat wird ein rascher Strom von Chlor geleitet, indem man zeitweilig umrührt, und eine Erwärmung über 50° C. durch Abkühlung vermeidet. Die Lösung wird durch Asbest filtrirt und hält sich lange Zeit hindurch ziemlich unzersetzt.

21) Um in Vorlesungen, falls es an Manganoxyd fehlt, *schnell eine Manganoxydsalzlösung zu bereiten*, schüttelt man kurze Zeit eine concentrirte Lösung von saurem oxalsauren Kali mit feingeriebenem Braunstein, indem man zeitweilig der Kohlensäure einen Ausweg gestattet, und filtrirt, sobald die Lösung stark roth erscheint, durch ein Faltenfilter. Es bildet sich hierbei ein Doppelsalz von oxalsaurem Manganoxyd und oxalsaurem Kali.

22) Die *gelben Beschläge von Bleioxyd* und *Wismuthoxyd* lassen sich ohne Weiteres schwer oder gar nicht von einander oder nebeneinander unterscheiden. Verwandelt man aber die Oxyde in *Jodmetalle,* so zeigen sich auffällige Farbenverschiedenheiten: der *Beschlag von Jodblei ist brennend citrongelb* und *in den äusseren Partieen papageigrün* (aus analogem Grunde, aus dem dünne Schichten weisser Beschläge auf schwarzem Grunde blau erscheinen); der *Beschlag von Wismuthjodid erscheint hellorange mit mehr oder weniger grossen Stellen von feuriger scharlachrother bis carmoisinrother Farbe.* Diese Beschläge werden hervorgerufen, wenn man, nachdem die gewöhnlichen Oxydbeschläge schon gebildet sind, auf die kaltgewordene Probe (am besten eignen sich hierzu die freien Metalle) ein Stückchen Jod legt, und mit einer kleinen Flamme den Joddampf über den Beschlag hinwegbläst, bis die Probe und ihre unmittelbare Umgebung wieder glüht. Die so entstandenen Beschläge von Jodmetallen zeigen sich sehr flüchtig und besonders lässt sich der Jodbleibeschlag beliebig weit hinaustreiben; letzterer erscheint übrigens stets in grosser Vollkommenheit und gleichmässig ausgebildet, sowie von

grosser Intensität der Farbe, so dass diese Methode ein gutes Mittel bietet, um sehr kleine Mengen von Blei, die einen kaum bemerkbaren Oxydbeschlag liefern, noch mit grosser Sicherheit auf der Kohle nachzuweisen. Der Jodwismuthbeschlag zeigt seine rothe Farbe selten überall, sondern meist nur aussen in Form von Streifen. Von grosser Schönheit lässt sich dagegen der letztere erhalten, wenn man nach Bildung des Oxydbeschlages zunächst etwas Jodkaliumpulver auf die Probe legt und nun eine Oxydationsflamme darauf wirken lässt, bis die erhitzte Stelle glüht. Auch hierbei zeigt sich der Jodbleibeschlag schon in voller Schönheit, der Jodwismuthbeschlag wenigstens stellenweise in rothen Streifen, was vor einer Verwechselung mit dem Antimon sichert, insofern das letztere zwar mit freiem Jod auch einen rothen Beschlag liefert, der viel flüchtiger als der Jodwismuthbeschlag ist, welcher sich aber mit Jodkalium anstatt Jod auf die angegebene Weise gar nicht erzeugen lässt. Behandelt man nun nachträglich den Jodwismuthbeschlag noch mit Joddampf, so läuft er oft über und über brennend roth an.

Hat man Legirungen, welche Blei und Wismuth enthalten, so kann man durch auf einanderfolgende Behandlung mit Jodkalium und Jod sehr deutlich den gelben ins Grüne verlaufenden Bleibeschlag neben den scharfbegrenzten Streifen des Wismuthbeschlages erhalten.

23) *Stark erhitztes Kupferoxyd wird durch Weingeist sehr rasch zu metallischem Kupfer reducirt.* Diesen Versuch kann man sehr bequem mit einer Kupfermünze anstellen, nachdem dieselbe mittelst einer Bürste und Salmiakgeist völlig gereinigt worden ist. Man hält die Münze mittelst der Zange, unter öfterem Umwenden, über die Flamme, bis sie glüht und auf beiden Seiten eine schwarze Schicht von Kupferoxyd zeigt; wirft man sie nun sogleich, oder erst, wenn sie etwas abgekühlt ist, in ein Schälchen voll Weingeist, so wird sie sofort metallisch blank erscheinen, während Aldehyd etc. entweicht. So lange das Metall noch hinreichend heiss ist, zeigt es starken Glanz, weil der Weingeist sich im sphäroidalen Zustand befindet und auf der Metallfläche eine Dampfschicht bildet, durch welche die totale Lichtreflexion bewirkt wird.

Nach kurzer Zeit geht der sphäroidale Zustand unter Aufzischen des Weingeistes zu Ende und das Kupfer erscheint nun schön matt seidenglänzend. Wiederholt man den Versuch oft oder lässt man die Kupferoxydschicht sehr dick werden, so blättert später die blanke Kupferfläche ab. Wenn man solche blanke Kupfermünzen wieder vorsichtig über der Flamme erhitzt, indem man sie zeitweilig umdreht, so zeigen sie bunte Anlauffarben von Kupferoxydul in grosser Pracht; lässt man dann die Münzen zu rechter Zeit erkalten, so sind die Anlauffarben fixirt, und es können mehrere so präparirte Münzen durch Aufbewahrung zwischen zwei verkitteten Glasplatten für die Dauer zur Demonstration benutzt werden. Interessant ist der Versuch, wenn man ihn mit einer gut gereinigten Silbermünze (bis auf $^1/_6$ Thalerstück aufwärts) anstellt; auch diese wird, nachdem sie sich in der Flamme mit einer Schicht von Kupferoxyd bedeckt hat, im Weingeist sofort mit metallischblankem Kupfer überzogen. Bei stark weissgesottenen Münzen erscheinen hierbei oft einzelne Theile z. B. der Kranz oder das Wappen verkupfert, während der Fond noch silbern ist, offenbar deshalb, weil beim Prägen die tiefer gelegenen silberärmeren Schichten herausgequetscht worden sind.

24) Der nach Liebig's Methode dargestellte *Platinmohr* wird in einem Strome von mit Luft vermischtem *Leuchtgas schnell rothglühend,* aber noch nicht so heiss, um das Leuchtgas entzünden zu können. Hatte man ihn aber in *etwas Schiessbaumwolle eingewickelt,* so wird sich diese zunächst entzünden und die *Verbrennung auch auf das Leuchtgas übertragen.* Der Versuch lässt sich einfach so ausführen, dass man auf den Bunsen'schen Brenner ein Blättchen Schiesspapier mit einigen Körnchen Platinmohr legt. Im Moment der Gasausströmung findet auch die Entzündung statt. *Kleine Patronen zum Aufsetzen auf Fledermausbrenner,* um viele Gasflammen gleichzeitig anzuzünden, sobald der Haupthahn geöffnet wird, kann man auf folgende Weise anfertigen. Man stellt kurze Röhrchen aus mit chromsaurem Ammoniak-Kali getränktem Schiesspapier von der Weite des Brenners und ca. $1^1/_2$ Cm. Länge her. Dann giesst man auf einer Glastafel Collodium

aus und setzt alle Röhrchen hinein, so dass sie nach dem Trocknen auf einer Seite durch Collodiumhaut verschlossen und gegenseitig verbunden sind. Die letztere wird nun vom Glase abgezogen und um jedes Röhrchen herum kurz abgeschnitten. Der Zweck dieses Verschlusses, der sich wohl auch auf andere Weise bewirken lässt, ist, es sichtbar zu machen, ob die Röhrchen noch mit Platinmohr versehen sind. Man bringt nun in die kleine Kapsel einige Mgrm. Platinmohr und setzt einen Pfropf von mit chromsaurem Ammoniak-Kali getränkter Schiessbaumwolle auf, und zwar so, dass ein Durchfallen des Pulvers verhindert wird. Da nur ein mit Luft gemischter Leuchtgasstrom sich entzünden lässt, so muss man zunächst die Collodiumhaut an einer Stelle, wo kein Platinmohr liegt, durchstechen und an der offenen Seite der Kapsel an zwei gegenüberliegenden Stellen schmale ca. 1 Cm. lange Papierzwickel ausschneiden, so dass die entsprechenden Lappen parallel zur Richtung des Schlitzes stehen, damit mit dem Gase auch Luft durchströmen kann. *Leider verliert der Platinmohr an offener Luft bald seine katalytische Wirksamkeit.*

25) *Das durch Gold carmoisinroth gefärbte Glas* zeigt in den *directen auffallenden Sonnenstrahlen eine starke braune* fluorescenzähnliche *Trübung,* die man auch im zerstreuten Tageslicht, wenn auch viel schwächer, wieder erkennt. Ganz ähnlich erscheint eine Flüssigkeit, in welcher eine kleine Menge frisch gefällten Goldes suspendirt ist. Das durch *Kupferoxydul scharlachroth gefärbte* Glas zeigt diese *braune Trübung im auffallenden Lichte nicht.* Manches gelb gefärbte Glas (vielleicht durch Chlorsilber) zeigt in den auffallenden Sonnenstrahlen eine starke prächtig blaue Fluorescenz.

26) Das *sogenannte lebrige Goldglas* kann man behufs der Demonstration nachahmen durch Eintragen einer kleinen Menge von mit gebranntem Borax gemischten Goldchlorid in schmelzendes Boraxglas und rasches Entfernen der Flamme.

27) *Die verschiedenen Farben von Flüssigkeiten, in denen kleine Mengen frisch gefällten Goldes suspendirt sind,* lassen sich mit einer *sehr stark verdünnten* Lösung von saurem Goldchlorid *sicher* auf folgende Weise erhalten. Zu der kochenden Gold-

lösung setzt man einen Tropfen einer *sehr stark verdünnten* Lösung von schwefliger Säure in Wasser, bis die Flüssigkeit schön carmoisinroth im durchfallenden Lichte erscheint; bei weiterem tropfenweisen Zusatz des Reductionsmittels geht die Farbe in Violett und zuletzt in Blau über. In einer verdünnten kalten Lösung von Oxalsäure giebt ein Tropfen der sehr verdünnten Goldlösung eine bläulich-grüne Farbe; bei weiterem Zusatz von Goldlösung wird die Flüssigkeit blau.

Eine sehr verdünnte kalte Eisenvitriollösung wird beim Zusatz von einem Tropfen sehr verdünnter Goldlösung grün.

XXXVII.

Ueber einige Verbindungen des Silicium und über die Analogien dieses Elements mit dem Kohlenstoff.

Von

C. Friedel und **A. Ladenburg.**

(Compt. rend. t. **64**, p. 359.)

Wöhler und Buff haben mehrere neue Verbindungen des Silicium kennen gelehrt, die durch ihre Eigenschaften bemerkenswerth sind und eine neue Klasse unter den Verbindungen dieses Elementes bilden *). Diese Körper entstehen unter verschiedenen Umständen. Eine der interessantesten Bildungen ist die bei der Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf krystallisirtes Silicium, bei einer Temperatur unter der Dunkelrothglühhitze. Das Product dieser Einwirkung ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, deren Dampf sich an der Luft in Berührung mit einem glühenden Körper entzündet, und die durch Wasser zersetzt wird, unter Bildung einer weissen Substanz, welche sich durch ihr Ansehen von der Kieselerde unterscheidet und die weniger Sauerstoff als diese enthält.

Wöhler hat ihr die Formel $Si_2Cl_3 + 2HCl$ (Si = 21) oder $Si_6Cl_{10}H_4$ (Si = 14) gegeben, bemerkt aber dabei, dass der

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **103**, 318; **104**, 94; **107**, 112; **127**, 257.

analysirte Körper wahrscheinlich nicht ganz rein, und noch mit einer gewissen Menge von Siliciumchlorür, einem Körper, der sich stets gleichzeitig mit dem brennbaren Chlorür bildet, gemengt war. Diese Ungewissheit herrscht nicht allein bei dieser Verbindung, sondern auch bei allen Körpern, die sich ihr anreihen.

Wir begannen die Untersuchung dieser Körper mit dem brennbaren Chlorür, dessen Flüchtigkeit uns auf eine minder grosse Complication der Zusammensetzung hinzudeuten schien.

Wir glaubten seiner Bildungsweise nach, dass es ein Derivat des Siliciumchlorürs sein könnte, das durch Substitution eines Atom Wasserstoff für ein Atom Chlor entstanden wäre.

Da es sehr schwer ist, diesen Körper von dem Siliciumchlorür zu trennen, versuchten wir sein Aetherderivat darzustellen und durch dieses Aufschluss über die Verbindung zu erhalten.

Chlorür. — Es ist uns gelungen, das brennbare Chlorür im Zustande der Reinheit aus rohem Chlorür darzustellen. Durch eine Reihe von wiederholten fractionirten Destillationen, die den Siedepunkt auf 34° anstatt 42°, wie ihn Wöhler und Buff angegeben haben, erniedrigten, sind wir zu dem reinen Product gekommen. Das so gereinigte und zwischen 34° und 37,5° gesammelte Product zeigte alle Eigenschaften, die von Wöhler und Buff angegeben. Der mit Luft gemischte Dampf verpufft bei der Berührung mit einem glühenden Körper, und giebt einen weissen Rauch von Kieselsäure. Wasser zersetzt die Flüssigkeit augenblicklich und liefert ein weisses Product, das sich in Berührung mit Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Kieselsäure langsam zersetzt.

Die Analyse hat uns für Chlor und Silicium Zahlen gegeben, die mit der Formel $SiCl_3H$ (Si = 28) übereinstimmen. Diese Formel ist durch die Dampfdichte, die wir zu 4,64 bestimmten, während die Theorie 4,69 fordert, bestätigt worden Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das brennbare Chlorür ein und macht es zu Siliciumchlorür. Wir haben auch das Umgekehrte nachgewiesen, dass nämlich der Wasser-

stoff in der Rothglühhitze auf Siliciumchlorür einwirkt und eine kleine Menge brennbares Chlorür giebt.

Brom wirkt nicht auf letzteres bei gewöhnlicher Temperatur, aber die Mischung entfärbt sich, wenn man sie im geschlossenen Raume auf 100° erhitzt; es bildet sich ohne Zweifel ein Bromchlorür des Silicium $SiCl_3Br$.

Aetherverbindung. — Wenn man das Chlorür $SiCl_3H$ auf vollkommen absoluten Alkohol einwirken lässt, so bemerkt man alle die Erscheinungen wie bei der Darstellung der Kieseläther. Der absolute Alkohol wurde mit Hülfe eines Hahntrichters langsam in das Chlorür eingegossen, wobei sich viel Salzsäure entwickelte. Bei der Destillation erhält man vor 40° nur etwas überschüssigen Alkohol. Von da an wurden die Producte fractionirt, weil das angewandte Chlorür nicht frei von Siliciumchlorür ist. Ueber 170° bleibt in der Retorte nur ein sehr unwesentlicher Theil des Productes zurück. Nachdem man vier oder fünf mal fractionirt hat, bekömmt man eine Flüssigkeit, die zwischen 134° und 137° siedet, und eine andere, deren Siedepunkt bei 165° liegt. Letztere war kieselsaures Aethyloxyd, die andere der gewünschte Aether. Er gab bei der Analyse für Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen, die der Formel $SiC_6H_{16}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}(\overset{III}{Si}H)\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$ entsprechen.

Dieser Körper verhält sich zum brennbaren Chlorür wie das kieselsaure Aethyloxyd zum Siliciumchlorür.

Er ist eine klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, der an den des Kieseläthers erinnert, ist in Wasser unlöslich, wird aber von Feuchtigkeit durch die Länge der Zeit zersetzt. Er unterscheidet sich vom Kieseläther nur durch eine viel leichtere Brennbarkeit seines Dampfes und durch die Eigenschaft Wasserstoff zu entwickeln, wenn man ihn mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak mischt.

Er zeigt ausserdem noch eine sehr merkwürdige Reaction. Wirft man ein Stück Natrium auf ihn, so bemerkt man zuerst eine schwache Gasentwicklung, die wahrscheinlich von der Einwirkung des Natrium auf ein wenig Alkohol, der bei der Zersetzung des Aethers durch Feuchtigkeit entstanden

ist, herrührt. Erwärmt man, wenn diese Einwirkung vorüber ist, ganz schwach, so entwickelt sich ein regelmässiger Strom von Siliciumwasserstoffgas.

Siliciumwasserstoff. — Wenn man die ersten Portionen nicht mit auffängt, so bekommt man reines Siliciumwasserstoffgas, wie man es nach keiner der alten Darstellungsweisen erhält, die es immer mit Wasserstoff gemengt liefern. Wir maassen einige Kubikcentimeter in einer Glocke über Quecksilber ab und fügten dann eine kleine Menge Kalilösung hinzu. Es zeigte sich unmittelbar ein Freiwerden von Wasserstoff; nach einiger Zeit betrug das Gas das Vierfache des ursprünglichen Volumens und brannte mit blasser Flamme. Indem das Kali das Silicium durch Abtreten von O_2 zu SiO_2 oxydirt, lässt es $4H = 4$ Volumen zurück. Damit die 2 Volumen angewendetes Gas sich auf 8 Volumen vermehren, müssen die 2 Volumen 4 Volumen Wasserstoff enthalten haben. Daraus folgt, dass der Kieselwasserstoff die Formel $SiH_4 =$ 2 Volumen hat. Wenn die Formel SiH_2 wäre, müsste das Gasvolumen nur verdreifacht werden.

Gleichzeitig mit dem Kieselwasserstoff bildet sich kieselsaures Aethyloxyd; diess ist das einzige Product, welches wir nach der Reaction in der Röhre haben nachweisen können. Das Natrium bleibt blank und metallisch, obgleich manchmal mit Flecken eines leichten schwarzen Absatzes bedeckt.

Die Reaction scheint sich durch die Gleichung

$$4SiH(C_2H_5O)_3 = SiH_4 + 3Si(C_2H_5O)_4$$

ausdrücken zu lassen.

Das Siliciumwasserstoffgas, das wir erhalten haben, entzündet sich nicht freiwillig an der Luft, wenigstens bei der Temperatur und dem Drucke unter dem wir gearbeitet. Wenn man es dagegen in einer Röhre sammelt, in der eine Säule Quecksilber sich befindet, die hoch genug ist, um das Gas merklich zu verdünnen, so entzündet es sich, wenn man eine Luftblase zutreten lässt, und giebt braunes amorphes Silicium mit Kieselsäure gemengt. Das Siliciumwasserstoffgas scheint sich hiernach dem Phosphorwasserstoffgas ähnlich zu verhalten. Diess erklärt, warum das Siliciumwasserstoffgas sich bald freiwillig entzündet, bald nicht, und warum das unreine

und mit Wasserstoffgas gemengte Gas leichter entzündbar ist, als das reine Gas.

Wenn man den Gasblasen, die sich auf der Oberfläche des Quecksilbers zeigen, eine heisse Messerklinge nähert, so verpufft das Gemenge von Luft und Siliciumwasserstoff heftig und liefert einen Absatz von Kieselsäure mit Silicium gemengt.

Oxydirter Körper. — Wir haben noch einen Körper zu erwähnen, der sich bei der Einwirkung des Chlorürs $SiCl_3H$ auf Wasser von 0° bildet. Wir stellten uns davon eine gewisse Menge aus reinem Chlorür dar, und glauben, dass sich die Formel nach den Analysen, die wir und nach zwei Analysen, die Wöhler angestellt hat, zu $Si_2H_2O_3$ bestimmt. Wenn man diese Formel annimmt, so lässt sich die Entstehung des fraglichen Körpers leicht begreifen. Es zersetzt nämlich $SiCl_4$ Wasser, indem es 4Cl gegen O_2 austauscht. $SiCl_3H$ würde Cl_3 gegen $^3/_2$ O austauschen, um die Verbindung

$$\left.\begin{matrix}SiHO\\SiHO\end{matrix}\right\}O$$

zu bilden.

Schlüsse. — Schon Wöhler hat die Idee aufgestellt, dass man die Reihe der Körper, mit denen er uns bekannt gemacht hat, nach Art der organischen Körper constituirt betrachten kann, in denen das Silicium die Rolle von Kohlenstoff spielt. Diese Anschauungsweise wird unterstützt durch unsere Arbeit. Die Formeln, zu denen wir gelangt sind, führen uns natürlich dahin, die folgenden Körper zusammen zu stellen und zu vergleichen: das Chlorür $SiCl_3H$ mit dem Chloroform CCl_3H; den Aether $SiH(C_2H_5O)_3$ mit dem dreibasisch ameisensauren Aethyloxyd von Williamson und Kay $CH(C_2H_5O)_3$; das Siliciumwasserstoffgas SiH_4 mit dem Methylhydrür CH_4; den Körper $Si_2H_2O_3$ mit dem Ameisensäureanhydrid $C_2H_2O_3$, wenn dieser Körper existirte.

Diese Vergleichungen können für die in Rede stehenden Körper eine bequeme Nomenclatur liefern. Es würde genügen, wenn man vor den Namen ihres Analogon aus der Reihe des Kohlenstoff das Wort Silici setzte. Man hätte dann Silicichloroform, dreibasisch siliciameisensaures Aethyloxyd, Siliciameisensäureanhydrid u. s. w.

Alle die vorhergehenden Thatsachen zeigen die überraschende Analogie, die zwischen dem Silicium und Kohlenstoff existirt und liefern neue Belege zu Gunsten der Vieratomigkeit des Silicium.

XXXVIII.

Ueber eine neue Methode der Synthese der Oxalsäure und ihrer Homologen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. **64**, p. 35.)

1) Die Formel der Oxalsäure, $C_4H_2O_8$, unterscheidet sich von der des Acetylen, C_4H_2, durch 8 Aeq. Sauerssoff. Mir ist es gelungen, die directe Verbindung dieses Sauerstoffs mit dem freien Acetylen zu bewirken

$$C_4H_2 + O_8 = C_4H_2O_8.$$

Die Synthese der Oxalsäure kann demnach durch allmähliche Einführung der drei Elemente, aus denen sie besteht, ausgeführt werden:

Kohlenstoff + Wasserstoff = Acetylen,

Acetylen + Sauerstoff = Oxalsäure.

Man braucht nur auf Acetylengas eine wässrige Lösung von reinem übermangansauren Kali bei gewöhnlicher Temperatur wirken zu lassen. Man giesst die Lösung nach und nach unter Umschütteln zu, so lange, als sich die Flüssigkeit entfärbt. Ist man nahe an diesem Punkte angekommen, so filtrirt man das ausgeschiedene Manganoxyd ab. Die Flüssigkeit enthält jetzt eine grosse Quantität von Oxalsäure an Kali gebunden, die sich nach dem gewöhnlichen Verfahren leicht nachweisen und darstellen lässt.

Gleichzeitig bilden sich Ameisensäure und Kohlensäure, die als Umsetzungsproducte eines Theils der nascirenden Oxalsäure betrachtet werden können

$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2H_2O_4.$$

Auf diese Weise nimmt ein Volumen Acetylen 8 Aeq.

oder 2 Volumina Sauerstoff bei der Bildung der Oxalsäure auf. Es ist diess ein neues Beispiel davon, dass ein Kohlenwasserstoff sich, wie ich schon anderwärts gezeigt habe, mit 1 und 2 Volumen Wasserstoff oder Wasserstoffsäure verbindet. Das Volumen des Sauerstoffs und das grösste Volumen von Wasserstoff, die vom Acetylen gebunden werden können, sind genau gleich. Es ist diess, glaube ich, das erste Beispiel von einem Kohlenwasserstoff, der sich direct und ohne Elimination eines Elementes mit Sauerstoff zu einer Säure verbindet.

2) Es schien von Interesse unter denselben Umständen, das Acetylen mit dem Aethylen zu vergleichen, welches man durch Verbindung gleicher Volumina Wasserstoff mit Acetylen erhält. Die Oxydation des Aethylen durch übermangansaures Kali erfolgt fast so leicht als die des Acetylen, obgleich etwas langsamer. Es bilden sich nicht nur hierbei Ameisensäure und Kohlensäure, wie Truchot gefunden hat, sondern auch eine beträchtlichere Menge von Oxalsäure.

Die Oxalsäure entsteht hier durch den Austritt von Wasserstoff und Bindung von Sauerstoff

$$C_4H_4 + O_{10} = C_4H_2O_8 + H_2O_2,$$

d. h., wenn der Wasserstoff den das Acetylen aufgenommen hat, um Aethylen zu bilden, weggenommen wird, so ist das Endproduct der Oxydation beider Kohlenwasserstoffe dasselbe.

3) Diese Reactionen lassen sich nicht allein für das Acetylen und Aethylen, sondern auch für eine Anzahl anderer Kohlenwasserstoffe anwenden.

So bildet z. B. das dem Acetylen homologe Allylen C_6H_4 unter dem Einfluss von übermangansaurem Kali in der Kälte durch einfache Aufnahme von Sauerstoff eine entsprechende Säure, die Malonsäure

$$C_6H_4 + O_8 = C_6H_4O_8.$$

Gleichzeitig bilden sich bei derselben Oxydation Essigsäure und Kohlensäure, die Zersetzungsproducte der Malonsäure:

$$C_6H_4O_8 = C_4H_4O_4 + C_2O_4.$$

Es sind jedoch die Reactionen des Allylen weniger scharf als die der Oxalsäure mit dem Acetylen, der bei weitem grösste Theil des Allylen erfährt eine weitergehende Zersetzung,

durch die einestheils Oxalsäure, die niedere Homologe der Malonsäure, und andererseits Ameisensäure, die niedere Homologe der Essigsäure, entsteht.

4) Propylen, C_6H_6, liefert ebenso, aber in grösserer Menge wie das Allylen, Malonsäure

$$C_6H_6 + O_{10} = C_6H_4O_8 + H_2O_2$$

und repräsentirt die normale Reaction; überdiess bilden sich dabei durch secundäre Wirkungen Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Die Oxalsäure und Malonsäure, die man aus dem Allylen und Propylen erhält, kann man folgendermassen isoliren:

Nachdem man das übermangansaure Kali hat einwirken lassen, filtrirt man; es filtrirt eine farblose Flüssigkeit. Hierauf setzt man eine Lösung von essigsaurem Kalk (frei von schwefelsaurem Kalk und von Chlorcalcium) zu, welche die Kohlensäure und Oxalsäure als Kalksalze abscheidet, und aus denen man beide Säuren nach bekanntem Verfahren isoliren kann; zu der Flüssigkeit, welche die Malonsäure enthält, setzt man eine kleine Menge Essigsäure und essigsaures Bleioxyd, wodurch die Malonsäure als Bleisalz (das etwas Kalk zurückhält) ausgefällt wird. Wird dieses Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, dann im Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, so krystallisirt die Malonsäure aus diesem.

5) In allen diesen Reactionen bilden sich zweibasische Säuren, die den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen entsprechen, und diese Thatsache scheint die Erklärung zu der gleichzeitigen Bildung der Säurereihen $C_{2n}H_{2n}O_4$ und $C_{2n}H_{2n-2}O_8$, die bei so vielen Oxydationen beobachtet worden ist, zu geben. So liefert z. B. das Allylen einestheils die flüchtigen Säuren der ersten Reihe: Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und Ameisensäure, $C_2H_2O_4$, und andererseits die nicht flüchtigen Säuren der zweiten Reihe: Malonsäure, $C_6H_4O_8$, und Oxalsäure, $C_4H_2O_8$. Unter diesen Säuren wird eine einzige, die Malonsäure, durch die normale Reaction gebildet

$$C_6H_4 + O_8 = C_6H_4O_8;$$

aber die anderen entstehen daraus regelmässig. Die Zersetzung der entstehenden Säure erklärt die Bildung von Essigsäure

$$C_6H_4O_8 = C_4H_4O_4 + C_2O_4,$$

und es erhellt hieraus, warum diese erste Fettsäure zu einer niederen Reihe gehört, als der Kohlenwasserstoff, der sie bildet.

Die Oxydation der nascirenden Essigsäure (einmal gebildete Essigsäure wird durch übermangansaures Kali nicht verändert) erklärt die Bildung von Oxalsäure

$$C_4H_4O_4 + O_6 = C_4H_2O_8 + H_2O_2.$$

Die Zersetzung der Oxalsäure erklärt die Bildung von Ameisensäure

$$C_4H_2O_8 = C_2H_2O_4 + C_2O_4.$$

6) Wenn Amylen, $C_{10}H_{10}$, durch übermangansaures Kali oxydirt wird, so liefert es ausser den flüchtigen Säuren, die Reihe der nicht flüchtigen von der Oxalsäure an. Letztere wird mit essigsaurem Kalk ausgefällt und die anderen als Bleisalze abgeschieden. Ihre Existenz habe ich nachgewiesen, aber aus Mangel an Material konnte ich die einzelnen nicht charakterisiren. Wahrscheinlich besteht das Gemenge aus Pyroweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, als Normalproduct; aus Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$, und Malonsäure als secundäre Producte.

7) Styrolen, $C_{16}H_8$, bildet bei Oxydation durch übermangansaures Kali, Benzoësäure und Kohlensäure

$$C_{16}H_8 + C_{10} = C_{14}H_6O_4 + C_2O_4 + H_2O_2.$$

Es ist diess dieselbe Reaction, nach der Aethylen Ameisensäure bildet; aber es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, auf diesem Wege die der Oxalsäure entsprechende Phtalsäure $C_{16}H_6O_8$, darzustellen.

8) Terpentinöl wird ebenfalls durch übermangansaures Kali in der Kälte angegriffen, aber die Reaction ist verwickelter. Neben einer harzartigen Säure, die sich in kaltem und noch besser in heissem Wasser löst, und die durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird u. s. w., entsteht ein neutraler flüchtiger Körper von vollkommenem Camphergeruche.

XXXIX.

Ueber die Verbindungen des Ceten mit Brom und Chlor und deren Derivate.

Von

J. Chydenius.

(Compt. rend. t. 64, p. 180.)

Das Ceten zu folgenden Versuchen wurde nach der Methode von Dumas und Peligot, durch Destillation von Cetylalkohol (Aethal) mit wasserfreier Phosphorsäure, dargestellt.

Es verbindet sich sehr leicht mit Brom und die Einwirkung geschieht sehr heftig. Die beste Methode, die Verbindung darzustellen, besteht darin, dass man zu dem mit Wasser in einer Flasche befindlichen Ceten unter Umschütteln tropfenweise Brom zufliessen lässt.

Das Bromceten, $C_{16}H_{32}Br_2$, ist eine gelbliche Flüssigkeit, die schwerer als Wasser, und die weder in der Luft, noch im luftleeren Raume, ohne Zersetzung destillirt werden kann. Behandelt man es mit einer alkoholischen Kalilösung, so zersetzt es sich unter Bildung von Bromkalium und Monobromceten, $C_{16}H_{31}Br$, eine gelbe Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist. Die Zusammensetzung wurde durch Bestimmung des Broms, die 23,45 p.C. ergab, gefunden, die Formel $C_{16}H_{31}Br$ fordert 23,10 p.C. Brom.

Das Ceten verbindet sich auch direct mit dem Chlor, aber man erhält schwer reine Verbindungen.

Leitet man einen Chlorstrom durch Ceten, der auf Wasser schwimmt, so erhält man endlich einen halbflüssigen Körper, der schwerer als Wasser ist und 51,15 p.C. Chlor enthält. Diese Zahl giebt zwischen 6 bis 7 Atome Chlor für ein Molekül Ceten.

Wenn man Monobromceten mit Natriumäthyl oder Kalkhydrat behandelt, so erhält man einen neuen Kohlenwasserstoff und gleichzeitig Alkohol oder Wasser. Der Körper, den man so erhält, ist noch etwas bromhaltig und muss mit Natrium destillirt werden.

Der neue Kohlenwasserstoff, den ich *Cetylen* genannt habe, ist $C_{16}H_{30}$, wie die folgende Analyse ergab:

	Ber.	Gef.
C	86,28	86,49
H	13,85	13,51
	100,13	100,00

Das Cetylen, welches das höchste bis jetzt bekannte Glied der homologen Reihe des Acetylen bildet, ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die wenig schwerer als Wasser ist, und die sich ohne Zersetzung destilliren lässt. Sie siedet zwischen 280 — 285°. Durch eine Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether wird sie fest; wird aber schon bei — 25° wieder flüssig. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Wenn man zu einem Molekül Cetylen 2 Atome Brom fügt, so vereinigen sich die beiden Körper direct und bilden eine gelbe Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und die von einer alkoholischen Kalilösung leicht angegriffen wird. Mischt man beide Flüssigkeiten und lässt die Mischung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich an den Gefässwänden Krystalle von Bromkalium ab. Erwärmt man die alkoholische Lösung, so geht die Reaction heftiger vor sich und man kann dann eine bromirte Flüssigkeit trennen, die von ausgeschiedenem Kohlenstoff immer schwarz gefärbt ist. Versucht man das Brom daraus auszuscheiden, so erhält man einen farblosen Kohlenwasserstoff, wovon der grösste Theil bei 275° siedet und der, wie die Analyse zeigte, Ceten war. Demnach zersetzt sich ein Theil des Cetylen, indem es Wasserstoff abgiebt und bildet wieder Ceten.

Ich habe noch einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob man nicht ein Glykol das Ceten als Radical enthält, darstellen könne.

Erwärmt man eine ätherische Lösung von Bromceten mit oxalsaurem Silberoxyd in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°, so erhält man Oxalsäure und Cetylen nach folgender Gleichung

$$C_{16}H_{32}Br_2 + C_2Ag_2O_4 = 2AgBr + C_2H_2O_4 + C_{16}H_{30}.$$

Wird Bromceten mit essigsaurem Silberoxyd und krystallisirter Essigsäure auf eine Temperatur von 130—140° er-

hitzt, so erhält man, nachdem man das Bromsilber und die freie Essigsäure abgeschieden hat, eine halbflüssige Masse, die sich nicht destilliren lässt und die wahrscheinlich das gewünschte essigsaure Glykol enthält. Mit festem Kali erhitzt, giebt sie Wasserstoff und löst man dann in Wasser und behandelt mit Schwefelsäure, so erkennt man die unteren Glieder aus der Fettsäurereihe durch den Geruch.

XL.

Ueber einige neue Derivate der Fettsäuren.

Von

H. Gal.

(Compt. rend. t. **63**, p. 1086.)

Die Glykolsäure entsteht bei der Einwirkung von Kali auf Monobromessigsäure. Die Bildung lässt sich durch folgende Formel verdeutlichen

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2BrO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix}C_4H_2(HO_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left\{\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}$$

Man sieht daraus, dass man die Glykolsäure als einen Körper ansehen kann, der sich aus der Essigsäure durch Substitution der Gruppe HO_2 für ein Aequivalent Wasser bildet. Demnach liess sich hoffen, dass man bei Anwendung gewisser Kalisalze statt des Kalis complicirtere Säuren erhalten würde, die sich von der Glykolsäure nur dadurch unterschieden, dass 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl, Methyl u. s. w. oder durch 1 Aeq. Acetyl, Butyryl, ersetzt sein würde.

So erhielt ich die Aether einiger neuen Säuren. Monoacetylglykoläther (Ether glycolique monoacétylé.) Diese Verbindung erhält man, wenn man in geschlossenen Röhren eine alkoholische Lösung von monobromessigsaurem Aethyloxyd mit essigsaurem Kali auf 100° erwärmt. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung vollendet. Nimmt man dann den Inhalt der Röhren mit Wasser auf, so scheidet sich eine Flüssigkeit von nahe 1 sp. Gew. ab. Diese Substanz mit destillirtem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, siedet bei 180°.

Die Analyse giebt ihr die Formel

$$C_{12}H_{10}O_8.$$

Die Verbindung ist also mit dem bernsteinsauren Aethyloxyd isomer, aber ihre Eigenschaften sind sehr abweichend von diesem.

Wird der Körper unter Druck mit einer alkoholischen Kalilösung erhitzt, so erhält man ein Gemenge von essigsaurem und glykolsaurem Kali. Wenn man den neuen Aether über Stücken von kaustischem Kali destillirt, so geht in die Vorlage eine Flüssigkeit über, die bei 75° siedet, während in der Retorte ein krystallinischer Körper zurückbleibt. Die Krystalle sind in Wasser sehr löslich und liefern mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich in Wasser von 100° löst und beim Erkalten kleine perlmutterglänzende Flitter liefert. Diess Silbersalz enthielt 59,5 p.C. Silber; das glykolsaure Silberoxyd fordert 59,3 p.C. Silber.

Die überdestillirte Flüssigkeit bestand aus essigsaurem Aethyloxyd. Hiernach kann man die Reaction von kaustischem Kali auf die Verbindung durch die Gleichung:

$$C_{12}H_{10}O_8 + KO,HO = C_8H_8N_4 + KO,C_4H_3O_5$$

ausdrücken.

Der Körper verhält sich demnach bei der Behandlung mit Kali nicht so, wie die gewöhnlichen Aether, welche ein einziges Salz und Alkohol liefern, sondern er zerlegt sich in ein Salz und einen einfacheren Aether oder in zwei Salze und Alkohol.

Um die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf den neuen Körper zu untersuchen, sättigte ich einige Grammen desselben mit Bromwasserstoffsäure und erwärmte diese Lösung auf 100°. Nach mehrmaliger Behandlung dieser Art destillirte ich das Product der Einwirkung im Wasserbade und erhielt in der Vorlage eine Flüssigkeit, die schwerer als Wasser war, von süsslichem Geruch und bei 40° siedend. Es war diess Bromäthyl. Der Rückstand dieser Destillation war ein zäher Körper, und um mich zu überzeugen, ob er eine einzige Säure oder ein Gemenge von zwei Säuren war, behandelte ich ihn mit Alkohol, wobei sich essigsaures und monobromessigsaures Aethyloxyd bildeten. Die in der Retorte zurückgebliebene

Substanz war also ein Gemenge von Essigsäure und Monobromessigsäure.

Die Gleichung, welche die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Verbindung $C_{12}H_{10}O_8$ ausdrückt, ist demnach folgende

$$C_{12}H_{10}O_8 + 2HBr = C_4H_5Br + C_4H_3BrO_4 + C_4H_4O_4.$$

Nach den verschiedenen Reactionen, die ich aufgeführt habe, kann diese neue Verbindung betrachtet werden, entweder als ein essigsaures Aethyloxyd, in welchem ein Molekül Wasserstoff durch die Gruppe $C_4H_3O_4$ ersetzt wird: seine Formel könnte man dann schreiben

$$C_4H_2(C_4H_3O_4)\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2;$$

oder als ein glykolsaures Aethyloxyd, in welchem 1 Aeq. Acetyl die Stelle eines Aequivalentes Wasserstoff vertritt. In diesem Falle müsste die Formel

$$C_4H_2(C_4H_3O_2)\left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\}O_3$$

geschrieben werden.

Einwirkung des buttersauren Kalis auf monobromessigsaures Aethyloxyd.

Diese beiden Körper liefern unter denselben Verhältnissen wie essigsaures Kali und monobromessigsaures Aethyloxyd zusammengebracht, eine in Wasser unlösliche Substanz, von nahe der Dichtigkeit des Wassers, deren Siedepunkt zwischen 205 und 207° liegt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel

$$C_{16}H_{14}O_8$$

angegeben.

Diese Substanz lieferte über Stücken von feuchtem Kali abdestillirt buttersaures Aethyloxyd und glykolsaures Kali. Folgende Formel lässt die Zersetzung vollständig überblicken:

$$C_{16}H_{14}O_8 + KO,HO = C_4H_3O_5,KO + C_8H_7O,C_4H_5O.$$

Die Zusammensetzung dieses neuen Körpers kann nur durch eine von den beiden folgenden Formeln dargestellt werden:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2(C_8H_7O_2)O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_4H_2(C_8H_2O_4)O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die erste erklärt besser die Veränderung, welche der Körper durch Kali erleidet:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2(C_8H_7O_2)O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left\{\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left\{\begin{matrix}C_4H_3O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Verbindung kann also als monoacetylbutylmilchsaures Aethyloxyd (Ether butyllactique monobutyrilé) angesehen werden.

Monobutyrylbutylmilchsaures Aèthyloxyd (Ether butyllactique monobutyrilé). Diesen Körper erhält man durch Wechselzersetzung des buttersauren Kalis und des monobrombuttersauren Aethyloxyds. Er siedet bei 215° und wird durch Kali in buttersaures Aethyloxyd und butylmilchsaures Alkali zerlegt.

Monoacetylbutylmilchsaures Aethyloxyd (Ether butyllactique monoacetylé). Diese Verbindung ist mit dem monobutyrylglykolsaurem Aethyloxyd isomer. Sie siedet bei 198°. Mit Kali behandelt, liefert sie essigsaures Aethyloxyd und butylmilchsaures Kali.

Das Verfahren, dessen ich mich zur Darstellung dieser Verbindungen bediente, ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig, und die Substanzen, die man auf diese Weise erhalten kann, sind sehr zahlreich.

Durch Einwirkung von Salzen auf die Bi- und Tribromäther wird man demnach mehr oder weniger complicirte Substanzen erhalten, in denen zwei oder drei Moleküle Wasserstoff durch dieselbe Zahl von Aequivalenten oxydirter Radicale ersetzt werden.

XLI.

Mittheilungen

von

Prof. Dr. Boettger.

(Aus d. Jahresbericht d. physikal. Vereins in Frankfurt a/M.)

1) Essigsaures Natron, das geeignetste Salz zur Erzeugung grosser Wärme beim Krystallisiren seiner übersättigten Lösung.

Wie bekannt, giebt es eine ziemliche Anzahl von Salzen, welche in sogenannter übersättigter Lösung in geschlossenen, gegen den Zutritt der Luft und vor Erschütterung geschützten Gefässen längere Zeit aufbewahrt werden können, ohne zu krystallisiren, die aber, sobald man plötzlich die atmosphärische Luft zu ihren Lösungen treten lässt, oder indem man ein kleines festes Krystallfragment in ihre Solution fallen lässt, auf der Stelle krystallisiren, so zwar, dass die Bildung der Krystalle, meist an der Oberfläche der Lösung beginnend, schnell durch die gesammte Masse hindurch fortschreitet und endlich der ganze Inhalt des Aufbewahrungsgefässes zu einem einzigen grossen Krystall-Conglomerate wird, eine Erscheinung, die bekanntlich leicht mit solchen Salzen hervorgebracht werden kann, welche sich durch einen grossen Gehalt an Krystallwasser auszeichnen. Das bekannteste unter diesen Salzen, welches lange Zeit hindurch auch fast allein als dasjenige functionirte, welchem diese Eigenschaft besonders beigemessen wurde, war das sogenannte Glaubersalz (das schwefelsaure Natron), indess habe ich schon vor Jahren nachgewiesen, dass dasselbe in der Eigenschaft, beim Krystallisiren aus einer übersättigten Lösung grosse Wärme zu entwickeln, vom *unterschwefligsauren Natron* bedeutend übertroffen werde *). Während nämlich eine übersättigte Glaubersalzlösung beim Krystallisiren das Quecksilber des in die krystallisirende Masse eingetauchten Thermometers um 15° C. zum Steigen bringt, sieht man bei gleicher Behandlung letzteren Salzes die Temperatur nicht selten sich bis auf 20° C. erhöhen.

*) Man vergleiche meine *„Beiträge zur Physik und Chemie."* 3. Heft. S. 79.

Neuerdings hat Jeannel in gleicher Weise des krystallisirten *essigsauren Natrons* Erwähnung gethan. In der That lässt dieses Salz beim Krystallisiren seiner übersättigten Lösung, meinen Beobachtungen zufolge, eine meist *doppelt so grosse Menge* Wärme in Freiheit treten, als unter gleichen Umständen das unterschwefligsaure Natron. Nicht selten beobachtete ich dabei eine Temperaturzunahme *von* 40° *C.* Das Merkwürdigste dieses Salzes ist unstreitig *sein unbegrenzt langes Flüssigbleiben* in übersättigter Lösung. Ich besitze eine Anzahl kleine (ca. 6 Unzen Wasser fassender) bis auf $^3/_4$ mit einer übersättigten Lösung von essigsaurem Natron gefüllter, mit einem Baumwollbäuschchen locker verschlossener Kochkölbchen, die so während eines halben Jahres im Laboratorium (bei einer wechselnden Temperatur von + 8 bis 20° C.) aufbewahrt wurden, und deren Inhalt selbst bei mässigem Schütteln nicht zum Krystallisiren zu bringen war, ja selbst bei vorsichtiger Entfernung des Baumwollbäuschchens, keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, aber augenblicklich zu einer festen Krystallmasse erstarrte, sobald das kleinste Fragment irgend eines *festen* Körpers hineingeworfen wurde. Durch Hinzufügung von *Flüssigkeiten*, z. B. einiger Tropfen von Alkohol, Aether, Schwefelwasserstoff, Quecksilber, habe ich dagegen ebenso wenig eine Krystallisation der übersättigten Salzlösung einleiten können, wie durch eine inmitten der Salzsolution eingeleitete *Gasentwickelung*. Verschliesst man nämlich ein solches Glaskölbchen, statt mit Baumwolle, mit einem gewöhnlichen Korkpfropf, durch welchen man zwei Platindrähte in passender Entfernung von einander geführt, die bis in die Salzsolution hinabreichen, und verbindet diese Drähte dann mit den Elektroden einer kleinen aus ca. drei Elementen bestehenden Volta'schen Batterie, so sieht man, ungeachtet an den in der Salzsolution eingetauchten Platindrähten unausgesetzt Glasbläschen emporsteigen, doch (wenigstens nach 5 Minuten andauerndem Geschlossensein der Kette) niemals eine Krystallisation der Flüssigkeit eintreten.

Zum Gelingen dieser Versuche ist nothwendig, dass das 6 Aeq. Krystallwasser enthaltende essigsaure Natron rein sei, dass es nicht im verwitterten Zustande angewandt und dass

die atmosphärische Luft durch längeres Kochen der Salzsolution aus dieser gänzlich ausgetrieben wurde. Zu dem Ende bringt man das Salz in eine Porzellanschale, benetzt es mit *einigen Tropfen* destillirten Wassers, erhitzt die Schale über einem einfachen Bunsen'schen Gasbrenner, bis das Salz in seinem Krystallwasser gänzlich zerflossen, füllt dann ein zuvor etwas erwärmtes gewöhnliches Kochfläschchen bis $^3/_4$ damit an, erhitzt hierauf die Salzsolution im Kochfläschchen über der directen Flamme einige Minuten lang bis zum *heftigsten Sieden* und verschliesst endlich das Kölbchen recht behende (d. h. noch während des Ausströmens der Wasserdämpfe aus seinem Innern) mit einem Baumwollbäuschchen.

2) Ueber ein neues, ausserordentlich empfindliches Reagens auf Alkalien und alkalische Erden.

Ah Reagentien auf Alkalien und alkalische Erden haben wir bekanntlich keinen Mangel, die meisten lassen aber immer noch bezüglich ihrer Empfindlichkeit zu wünschen übrig. Ein ausserordentlich empfindliches Reagens der Art, insbesondere geeignet, die allergeringsten Spuren von z. B. in Wasser gelöstem *kohlensauren Kalk*, desgleichen kaum nachweisbare Spuren freien *Ammoniaks*, z. B. im Steinkohlen-Leuchtgase u. s. w. zu entdecken, habe ich vor Kurzem in dem prachtvollen Farbstoffe der Blätter einer von dem niederländischen Kunstgärtner Verschaffelt zuerst eingeführten und nach ihm benannten Zierpflanze, nämlich in dem Pigmente der Blätter von *„Coleus Verschaffelti"*, kennen gelernt. Ueberschüttet man in einem wohl zu verschliessenden weitmündigen Glase, die gut entwickelten frischen Blätter dieser ziemlich verbreiteten strauchartigen Zierpflanze, mit durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuertem absoluten Alkohol, ersetzt nach ca. 24stündiger gegenseitiger Einwirkung die dann zum grossen Theil ihres Farbstoffes beraubten Blätter durch eine neue Portion Blätter, filtrirt den mit Farbstoff beladenen Alkohol ab und imprägnirt damit schmale Streifen schwedischen Filtrirpapiers, die man schliesslich einige Minuten zum Trocknen an die freie Luft hängt, so erhält man ein prachtvoll *roth* gefärbtes, durch Alkalien und alkalische Erden sich

mehr oder weniger *grün* färbendes Reagenspapier, das in wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt, an Empfindlichkeit und Schärfe das schwach geröthete Lakmuspapier, das Curcumapapier u. s. w. bei weitem übertrifft. Da diese schön roth gefärbten Papiere von *freier Kohlensäure nicht* afficirt werden, so lassen sich damit selbst die geringsten Spuren in Wasser gelöster kohlensaurer alkalischer Erden nachweisen. Hält man einen Streifen solchen ganz schwach mit Wasser befeuchteten Papiers über die Brennmündung einer Gasröhre, so sieht man auch hier in ganz kurzer Zeit von dem ausströmenden Gase, in Folge seines Ammoniakgehaltes, den Papierstreifen sich *grün* färben.

3) Ueber verschiedene sehr empfehlenswerthe Combinationen Volta'scher Elemente.

In der neuesten Zeit sind mehrfach Combinationen Volta'scher Elemente, insbesondere solcher mit grossem inneren Widerstande, für praktische, elektrotelegraphische und andere Zwecke empfohlen worden, so unter anderen von Minotto, Mialaret-Becknell, Leclanche, Duchemin u. s. w., die jedoch bei näherer Prüfung, besonders bei länger andauerndem Gebrauche, ungeachtet einiger Vorzüge, Mancherlei zu wünschen übrig lassen. So zeigt unter anderen die von Leclanche empfohlene constant wirkende Batterie ohne Thonzellen (bei welcher auf einer mit einem isolirten Leitungsdraht versehenen Kupferplatte in einem cylindrischen Glase eine ca. 1 Zoll hohe Schicht kohlensaures Kupferoxyd geschüttet, diese mit einer gleich hohen Lage von Sand überdeckt, darauf eine mit einem Leitungsdraht versehene Zinkplatte gelegt und das Ganze schliesslich mit einer concentrirten Lösung von Salmiak übergossen) den grossen Uebelstand, dass das bei ihrem öfteren Gebrauche sich bildende Kupferoxyd-Ammoniak capillarisch durch die Sandschicht zum Zink dringt, hier reducirt und der Strom dadurch in kurzer Zeit bedeutend geschwächt wird. Was die von Mialaret-Becknell empfohlene Batterie anbelangt (bestehend aus je zwei Kupfercylindern, von welchen der eine von einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol in einer porösen Thonzelle, der andere von einer concentrirten

Lösung von unterschwefligsaurem Natron umgeben ist), so reichen zwar schon zwei kleine Elemente derselben hin, eine elektrische Hausschelle, desgleichen einen sogenannten elektromagnetischen Schlittenapparat 24 Stunden lang in *perpetuirlicher* Bewegung zu erhalten, indess macht sich doch dabei der grosse Uebelstand bemerklich, dass sämmtliche Thonzellen, schon während der genannten kurzen Zeit von 24 Stunden, zerfressen, resp. unbrauchbar werden.

Folgende, schon vor längerer Zeit von mir construirte Batterie *ohne* Thonzellen, zum Betriebe von elektrischen Hausschellen, von elektromagnetischen Schlittenapparaten, für physiologische Zwecke u. s. w., überhaupt für alle diejenigen Zwecke geeignet, *bei welchen es nicht darauf ankommt, die Batterie perpetuirlich geschlossen zu halten*, vereinigt alle Vorzüge, die man von einem möglichst lange constant bleibenden Apparate der Art nur irgend verlangen kann. Zu dem Ende stelle man in Glas- oder Steingutgefässe dicke cylindrisch gebogene amalgamirte Zinkbleche, in's Centrum dieser Zinkbleche senkrecht einen massiven 1 bis 2 Zoll dicken Stab *gut leitender Retorten-* oder sogenannter *Gaskohle,* fülle hierauf den ganzen Zwischenraum zwischen Retortenkohle und Zinkblechcylinder, die sich nirgends berühren dürfen, mit einem Gemisch von gleichen Raumtheilen fein gepulverten Kochsalzes und schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) an, befeuchte das etwas festgestampfte Salzgemisch mit einer concentrirten Lösung der genannten Salze und verbinde dann auf bekannte Weise die Retortenkohle des einen Elementes mit dem Zinkbleche des nächstfolgenden. Besonders lasse man sich hierbei die sorgfältigste Verbindung des als Leiter dienenden Kupferdrahtes mit der Retortenkohle angelegen sein. Eine so construirte, aus nur wenigen Elementen bestehende Batterie erweist sich zu den vorhin genannten Zwecken ausserordentlich lange vollkommen wirksam, vorausgesetzt, dass das Salzgemisch erforderlichen Falles von Zeit zu Zeit angefeuchtet wird.

Zu Vorlesungsversuchen empfehle ich folgende von mir vielfach erprobte *ausserordentlich kräftig wirkende* Batterie, die sich durch ihre grosse Einfachheit, durch leichte Instandsetzung, durch Unzerbrechlichkeit ihrer einzelnen Theile, und

besonders dadurch auszeichnet, dass sich selbst bei ihrem Geschlossensein, resp. während ihres Gebrauchs, kein Gas entwickelt, bei der man ferner der zerbrechlichen Thonzellen überhoben ist und man ausserdem mit keinem Säuregemisch dabei zu thun hat. Man lasse sich zu dem Ende aus guter, nicht zu poröser Retortenkohle cylinderförmige dickwandige Gefässe (Becher) drehen von ca. 8 Zoll Höhe, $^1/_2$ Zoll Wandstärke und $2^1/_2$ bis 3 Zoll innerer Weite, die an ihrem oberen Ende rings herum mit einer ca. 1 Linie tiefen Rinne versehen sind, um welche ein starker Kupferdraht als Leiter festgeschlungen wird. Diese Kohlenbecher (welche ich an der Aussenseite mit einem aus Asphalt und Benzol bereiteten Firniss anzustreichen pflege) füllt man bis etwa zu $^3/_4$ mit einem *gleichen Volumen schwefelsaurem Eisenoxyd und gewöhnlichem Wasser*, rührt beides ein wenig durcheinander und verschliesst die Becher dann mittelst eines gewöhnlichen, im Centrum durchbohrten Korkes, durch dessen Oeffnung man einen gut amalgamirten massiven, ca. 1 Zoll dicken, oben mit einer Klemmschraube versehenen Zinkcylinder möglichst tief in den Becher hinabschiebt, jedoch so, dass er weder mit dem Boden, noch mit den Seitenwänden des Kohlenbechers in Berührung kommt, was sehr leicht dadurch erzielt wird, dass man den Zinkblock an seinem oberen Ende mit Siegellack ein für allemal im Centrum des Korkes festkittet. Eine concentrirte wässrige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd hat sich mir als eine so ausserordentlich wirksame stromerregende Flüssigkeit zu erkennen gegeben, dass drei damit gefüllte Becher von der angegebenen Grösse und mit je einem Zinkblock von nur 6 Quadratzoll wirksamer Oberfläche hinreichen, einen Ruhmkorff'schen Inductionsapparat mittlerer Grösse *kräftig* zu erregen. Die Wirksamkeit dieser Elemente dauert so lange an, bis das Oxydsalz zersetzt, resp. in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt ist. Man hat, um eine derartige Batterie stets zur Disposition zu haben, nur nöthig, nach jedesmaligem Collegienversuche die massiven Zinkblöcke aus den Kohlenbechern herauszuheben, mit Wasser abzuspülen und aufzubewahren, während die Kohlenbecher mit der Salzsolution stets gefüllt bleiben.

Füllt man die Kohlenbecher, statt mit dem genannten Eisenoxydsalze, vielmehr mit durch etwas Wasser angerührtem *schwefelsauren Quecksilberoxydul* (nicht schwefelsaurem Quecksilberoxyd) an, so erhält man Elemente, zwar von etwas schwächerer — *aber von weit andauernderer* Wirksamkeit. Bei Elementen dieser letzteren Art braucht der Zinkblock selbstverständlich nicht amalgamirt und auch niemals aus dem Quecksilberoxydulsalze entfernt zu werden, indem nur beim jedesmaligen Geschlossenwerden, dagegen niemals im geöffneten Zustande, eine Kette der Art an Erregungsmaterial einbüsst. Aus diesem Grunde dürften solche Elemente besonders zur Inbetriebsetzung von elektrischen Hausschellen und von elektrischen Läutewerken aller Art sehr zu empfehlen und wohl geeignet sein, alle seither zu solchen Zwecken in Anwendung gebrachte Elemente zu verdrängen. Ich bin fest überzeugt, dass ein einziges, nur mässig grosses Element der Art ein volles Jahr hindurch, selbst bei oft wiederholter täglicher Benutzung, zu genanntem Zwecke sich wirksam erweisen wird.

4) Ueber das Auftreten von Thalliumtrioxyd bei der Elektrolyse thalliumhaltiger Verbindungen, sowie über eine auffallende Eigenschaft dieses Oxyds.

Eine neulich von mir beobachtete Eigenschaft des braunen Thalliumtrioxyds giebt vielleicht späterhin einmal, wenn das Thallium in grösserer Menge und auf wohlfeilerem Wege wird zu gewinnen sein, Veranlassung zur Fabrikatiou einer neuen Art von phosphorfreien Streichzündhölzern. Das genannte Oxyd sieht man unter anderen bei der Elektrolyse verschiedener in Wasser gelöster Thalliumsalze, z. B. des salpetersauren und schwefelsauren Thalliumoxyds auf dem als Anode dienenden Platinblechstreifen sich in Gestalt eines fest anhaftenden braunen Ueberzuges ablagern, während an der Kathode metallisches Thallium in silberglänzenden krystallinischen Blättchen sich abscheidet. Auf chemischem Wege gewinnt man das Trioxyd mit grosser Leichtigkeit in Gestalt eines an Farbe dem Bleisuperoxyd frappant ähnlich aussehenden dunkelbraunen Pulvers, wenn man frisch gefäll-

tes Chlorthallium mit einer unterchlorigsauren Natronlösung (mit vorwaltendem Aetznatron) in der Wärme digerirt. Unterwirft man ein Gemisch dieses trocknen Thalliumtrioxyds und *Schwefelblumen* einer mässig starken Friction, so sieht man dasselbe unter Explosion sich entzünden. Mengt man dagegen das Trioxyd mit ca. den achten Theil seines Gewichtes sogenanntem *Goldschwefel* (Antimonsupersulfid), so sieht man bei verhältnissmässig schwacher Friction dieses Gemisch sich *ganz ruhig* entzünden. Eine nützliche pyrotechnische Verwendung dieses letzteren Gemisches dürfte daher auch wohl nicht lange auf sich warten lassen. Unter anderen will ich hier nur erwähnen, dass dieses Gemisch vom *kleinsten elektrischen Funken* sich entzünden lässt, ja in dieser Hinsicht das bekannte Gemisch von gleichen Gewichtstheilen chlorsaurem Kali und schwarzem Schwefelantimon weit übertrifft. Hierbei will ich auch nicht unerwähnt lassen, dass das *pikrinsaure Thalliumoxyd* sich durch *Schlag* leicht entzünden lässt.

5) Ueber Erzeugung baum- und strauchartiger Metallsalz-Vegetationen.

Bei Fortsetzung meiner Versuche über Glauber's sogenannten *„Eisenbaum"*, auf den ich vor einer langen Reihe von Jahren die Aufmerksamkeit meiner Collegen zuerst gelenkt *), gelangte ich zu einigen recht auffallenden Resultaten, die ich in einer der Samstagsversammlungen unseres physikalischen Vereins seiner Zeit ausführlich zur Sprache gebracht und worüber denn auch schon einige Andeutungen durch Andere in die Oeffentlichkeit gelangt sein mögen, die ich hier etwas eingehender zu besprechen mir vorgenommen. Wirft man, meinen Beobachtungen zufolge, in ein etwas hohes und nicht zu schmales cylinderförmiges, mit einer Natronwasserglaslösung von 22° B. angefülltes Glas mit *flachem* Boden, kleine linsen- bis erbsengrosse Fragmente verschiedener in Wasser löslicher Salze, so gewahrt man in ganz kurzer Zeit (oft schon unmittelbar gleich nach dem Eintragen dieser

*) Man vergleiche meine *„Beiträge zur Physik und Chemie."* 1. Heft. S. 1.

Fragmente in die genannte Lösung) merkwürdig gestaltete und mannichfach gefärbte baum- und strauchartige Gebilde langsam vom Boden des Glasgefässes (meistens bis zum Niveau der Flüssigkeit) emporwachsen, so dass schliesslich, etwa nach Verlauf von einigen Stunden, das Ganze einem Urwalde en miniature gleicht. Der Kenner sieht auf den ersten Blick, dass hier bei dem Zusammentreffen von kieselsaurem Natron (Wasserglaslösung) mit in Wasser löslichen Metallsalzen, eine gegenseitige Zerlegung vor sich geht, dass sich unlösliche kieselsaure Verbindungen bilden, die Partikelchen für Partikelchen, durch eine gleichzeitig sich zu erkennen gebende schwache Gasentwickelung (in Folge eines nie fehlenden geringen Gehaltes an *kohlensaurem* Natron im Wasserglase) aus der Flüssigkeit emporgehoben, schliesslich zu jenen merkwürdig gestalteten Gebilden heranwachsen. Die geeignetsten Salze zur Erzeugung dieser Metallsalz-Vegetationen sind: das krystallisirte Eisenchlorür, Eisenchlorid, Kobaltchlorür, salpetersaures Uranoxyd, schwefelsaures Manganoxydul, salpetersaures Kupferoxyd und Kupferchlorid. Wirft man von diesen Salzen kleine Fragmente gleichzeitig oder nach einander in die erwähnte Wasserglaslösung, so erhält man Silicat-Gebilde in auffallendster Gestalt und in den prachtvollsten Farben. Wenn man dieselben vor Erschütterung schützt, so lassen sie sich *unbegrenzt lange* in ihrer ursprünglichen Gestalt und Farbe aufbewahren.

6) Ueber die Einwirkung des Bleis auf destillirtes Wasser.

Die Frage, ob metallisches Blei, insbesondere durch *destillirtes* Wasser, angegriffen, resp. aufgelöst werde, ist zwar schon oftmals ventilirt und fast durchgängig in bejahendem Sinne von den verschiedenen Experimentatoren beantwortet worden, indess hat man doch die eigentliche Ursache dieser auffallenden Erscheinung, meines Wissens, zur Zeit noch nicht genügend zu ermitteln vermocht.

Ich habe in fast allen bis jetzt von mir untersuchten, aus den verschiedensten Bezugsquellen stammenden destillirten Wässern, stets eine nachweisbare Spur von *kohlensaurem Am-*

moniak entdecken können. Versetzt man nämlich, nach Bohlig*), ca. 40 C.C. solchen Wassers mit 5 Tropfen einer Quecksilberchloridlösung von $^1/_{30}$ Gehalt, und fügt dazu noch ferner 5 Tropfen einer Lösung vom reinsten kohlensauren Kali (1 : 50), so sieht man augenblicklich das Wasser sich weisslich trüben, was nicht der Fall ist bei Prüfung eines destillirten Wassers, welches, nach Zusatz einiger Tropfen *Schwefelsäure*, einer nochmaligen sorgfältig geleiteten zweiten Destillation unterworfen worden war. Ich schliesse daraus, dass irgend ein *Carbonat des Ammoniaks* (entweder das doppelt kohlensaure Ammoniak oder das Sesquicarbonat) es sein müsse, welches in gewöhnlichem destillirten Wasser die Corrosion des metallischen Bleies verursacht. Hält man solches Wasser, welches eine Reaction auf kohlensaures Ammoniak giebt, eine Stunde lang im heftigsten Sieden, lässt es in einem verschlossenen Glase erkalten, so zeigt dasselbe zwar nach wie vor noch eine Reaction auf kohlensaures Ammoniak, indess erfolgt nunmehr, gleichwie in einem destillirten vollkommen ammoniakfreien Wasser, beim Einhängen einer *chemisch reinen Bleifolie* in dasselbe, keine weisse Trübung des Wassers (resp. kein Angriff des Bleis), die sich dagegen bei einem nicht zuvor ausgekochten gewöhnlichen ohne Schwefelsäurezusatz destillirten Wasser schon nach wenigen Minuten einzustellen pflegt.

Bei einer etwaigen Wiederholung dieser interessanten Versuche durch Andere glaube ich besonders darauf aufmerksam machen zu müssen, dass es nicht gleichgültig ist, welcher Bleisorte man sich dazu bedient. Chemisch reines Blei ist unbedingt dazu erforderlich, dagegen Blei mit Spuren von Zinn zu verwerfen. Eine Bleifolie, welche etwas *zinnhaltig* ist, trübt bei ihrem Einhängen in gewöhnliches destillirtes Wasser, *dieses nicht*, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil Zinn sich (entgegen der bisherigen allgemeinen Annahme) zum Blei *elektropositiv* verhält, Blei folglich vor einem Angriff durch Zinn geschützt wird. Dass Zinn in der That in elektrochemischer Beziehung dem Bleie nachsteht, d. h. sich zu letzterem elektropositiv verhält, geht schon daraus hervor, dass

*) Liebig's Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**, 23.

metallisches Blei Zinnsalzsolutionen nicht zersetzt, dagegen Zinn in Bleisalzsolutionen gebracht, metallisches Blei ausscheidet.

XLII.

Ueber das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren in der Galle.

Von

Dr. J. Dogiel.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Höhere Glieder der Fettsäurereihe kommen als wesentliche Bestandtheile im menschlichen und thierischen Organismus vor, niedere Glieder derselben Gruppe sind mehr oder weniger constant im Schweisse, im Safte der Milz, des Pancreas, der Thymus, der Muskeln, im Blut, im Harn, im Darminhalt und in den Fäces aufgefunden worden. Die *Essigsäure* hat man in geringen Spuren in der Milz und in den Muskeln sowie im Schweisse, die *Propionsäure* im Schweisse (Schottin) und im Magensafte (C. Schmidt) nachgewiesen. Bei Gelegenheit der Darstellung von Cholsäure habe ich die beiden letztgenannten Säuren auch in der frischen Ochsengalle gefunden.

Nachdem die Galle durch Zusatz von Barytwasser von Schleim etc. befreit und durch Kochen mit Barythydrat zersetzt war, wurde die Cholsäure und der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat destillirt, wobei eine nach Buttersäure riechende, saure Flüssigkeit überging, auf welcher weisse, schaumähnliche Häutchen schwammen. Das Destillat wurde nun entweder mit Barytwasser gesättigt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit aufgekocht und zur Krystallisation eingedampft; oder das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure nochmals destillirt und die Säuren in die Barytsalze übergeführt.

Aus der Lösung der Barytsalze krystallisirten zuerst farblose, in kaltem Wasser und in Weingeist leicht lösliche Prismen aus, deren Lösung beim Erwärmen mit Alkohol und

Schwefelsäure den Geruch nach Essigsäure entwickelte; die Krystalle selbst gaben beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure den Geruch nach Essigäther; auf Zusatz von wenig Eisenchloridlösung färbte sich die Lösung derselben blutroth. Nach diesen Reactionen und der Form des Barytsalzes waren diese Krystalle als essigsaurer Baryt zu betrachten. Die Analyse hat überdem diese Annahme bestätigt.

Von dem im Exsiccator getrockneten Salze verloren 0,3817 Grm. bei 100° 0,0265 Grm. oder 6,81 p.C.; $C_2H_3BaO_2 + {}^1/_2H_2O$ enthält 7,1 p.C. Wasser. 0,3557 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2760 Grm. kohlensauren Baryt entsprechend 0,1920 Grm. Baryum. — Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben 0,3072 Grm. des trocknen Salzes 0,2136 Grm. Kohlensäure und 0,0758 Grm. Wasser; 0,3845 Grm. Salz 0,2662 Grm. Kohlensäure und 0,0936 Grm. Wasser.

		Ber.	Gef.		
C_2	24	18,81	18,96	18,88	—
H_3	3	2,35	2,77	2,71	—
Ba	68,6	53,76	—	—	53,98
O_2	32	25,08	—	—	—
	127,6	100,00			

Aus den Ergebnissen der Analyse folgt, dass das Salz seiner Hauptmasse nach fast nur aus essigsaurem Baryt bestand, dem Spuren einer der höhren Fettsäuren (Propionsäure) beigemengt waren.

Nach dem essigsauren Baryt krystallisirte beim Concentriren der übrigen, fortwährend nach Buttersäure riechenden Flüssigkeit im Exsiccator ein Salz in Tafeln und kurzen Prismen aus, das sich, wenn es auf Wasser geworfen wurde, unter kreisenden Bewegungen löste, auf Zusatz von Chlorcalcium und Schwefelsäure auf der Oberfläche ölige Tropfen abschied und wie ein Gemisch von Essig- und Buttersäure roch.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei 100° noch 4,8 p.C. Wasser ab (0,3567 Grm. verloren 0,0168 Grm.), und auch bei 130° nicht mehr, während $C_3H_5BaO_2 + {}^1/_2H_2O$ 5,98 p.C. fordern. — Von dem bei 100° getrockneten Salz gaben 0,4287 Grm. 0,3042 Grm. kohlensauren Baryt (entsprechend 0,2116 Grm.) = 48,42 p.C. Baryum;

0,3402 Grm. trocknes Salz gab 0,2392 Grm. kohlensauren Baryt = 0,1664 Grm. = 48,9 p.C. Baryum. Propionsaurer Baryt enthält 48,45 p.C. Baryum.

Aus den angeführten Resultaten lässt sich somit der Schluss ziehen, dass aus der frischen Ochsengalle Essigsäure und Propionsäure gewonnen werden können.

Fast alle Forscher schreiben nun die Gegenwart der niederen Glieder der Fettsäurereihe im Darminhalt und in den Fäces der Gährung des Zuckers zu. Nach den mitgetheilten Thatsachen aber kann diess wenigstens nicht die einzige Quelle derselben sein und ein Theil derselben stammt sicher aus der Galle. In dieser können sie aber in zweierlei Form enthalten sein, entweder nämlich als Salze, oder als Glyceride; die Glyceride wären dann beim Kochen der Galle mit Barythydrat in die Salze umgewandelt worden. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich frische Rindsgalle durch Abdampfen im Wasserbad concentrirt und den noch flüssigen Rückstand oft mit frischen Portionen Aether geschüttelt, den Aether von der Galle getrennt und abdestillirt. Der Aether hinterliess dabei eine schwach gelbe, den eigenthümlichen Moschusgeruch der Galle im hohen Grade darbietende, an Cholesterin reiche krystallinische Masse, welche durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung verseift wurde. Bei der Destillation der wässrigen Lösung der rohen Seife mit verdünnter Schwefelsäure gingen Essigsäure und Propionsäure über, so dass man wohl mit Recht annehmen darf, die Galle habe (Tri-) Acetin und Propionin enthalten. Neben diesen Fetten kommen indess auch die Salze der beiden fraglichen Säuren in der Galle vor, wie ich mich durch Destillation der entfetteten Galle mit Schwefelsäure überzeugt habe. Da es nicht gelang, der Galle durch Schütteln mit Aether alles Fett zu entziehen, auch wenn der Aether sehr oft erneuert wurde, so habe ich die Galle zur Trockne gebracht, den Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung nach und nach mit Aether gefällt, die ätherisch-alkoholische Lösung abgegossen, den Niederschlag wieder in Alkohol gelöst, die Lösung nochmals mit Aether gefällt und dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Zuletzt wurde der Niederschlag in Wasser gelöst

und mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, wobei nicht unerhebliche Mengen flüchtiger Fettsäuren übergingen, so dass die aus den Salzen stammenden Säuren an Menge sicher nicht geringer sind, als die sich aus den Fetten bildenden.

Diese Untersuchung ergiebt also, dass die Galle neben den Salzen der niedern Glieder der Fettsäurereihe auch deren Glyceride enthält, die auch einen Bestandtheil der Butter ausmachen und es scheint nicht ohne Bedeutung, dass unter den Producten zweier Eiweisskörper zerlegender Drüsen, der Leber und der Milchdrüse, solche vorkommen, die nahe verwandt sind, wie das Glycogen und der Milchzucker, oder identisch sind, wie die fraglichen Glyceride.

Die obenstehende Untersuchung habe ich im Laboratorium des Herrn Dr. Huppert ausgeführt.

XLIII.

Zur Titrirung der Essigsäure.

Von

Gustav Merz.

Es ist bekannt, dass das Titriren der Essigsäure mit Natronlauge bei Anwendung von Lakmustinctur über den Moment der Neutralisation in Zweifel lassen kann, weil die rothe Farbe sehr allmählich durch Violett hindurch in Blau übergeht. Man weiss, dass das neutrale essigsaure Natron alkalisch reagirt, und findet darin die Erklärung der angegebenen Erscheinung. *Es ist aber nicht richtig, dem essigsauren Natron alkalische Reaction zuzuschreiben, sondern es lässt sich nur behaupten, dass es die Lakmustinctur violett färbt und dadurch das Hervortreten der reinen rothen Farbe bei Zusatz einer kleinen Menge freier Essigsäure verhindert, während es sich gegen Curcumatinctur völlig indifferent verhält.* Bereitet man sich durch vorsichtiges Schmelzen von reinem krystallisirten essigsauren Natron ein ganz neutrales Salz und löst mehrere Gramm davon in Wasser auf, dem man Lakmustinctur zusetzt, so zeigt die Lösung, wenn man von oben hinein sieht, und wenn ein

weisser Grund darunter befindlich ist, eine violette Farbe; setzt man dann noch ein Tröpfchen Normalnatronlauge zu, so erscheint die Lösung rein blau, setzt man dagegen nun einen Tropfen Essig zu, so kommt die violette Farbe wieder zum Vorschein und wird bei weiterem Zusatz von Essig immer mehr rein roth. *Daraus folgt, dass beim Titriren von Essigsäure mit Natronlauge und Lakmustinctur so lange Lauge zugesetzt werden muss, bis die Flüssigkeit in der erwähnten Weise betrachtet, ganz rein blau und völlig frei von Roth erscheint,* weil erst dann die Garantie für die völlige Sättigung der vorhandenen Säure gegeben ist, wenn man sich vom Vorhandensein eines kleinen Ueberschusses Natron überzeugt hat. Das Ende des Versuches lässt sich nach einiger Uebung sehr sicher erkennen. Sollte man dagegen eine Indicatorsubstanz anwenden wollen, welche einen *schärferen Farbenwechsel* gewährt, so kann man sich der *Curcumatinctur* bedienen. Löst man reines essigsaures Natron in Wasser und setzt Curcumatinctur zu, so wird die Flüssigkeit hellgelb; bei Zusatz eines Tropfens Natronlauge braun und bei Zusatz eines Tropfen Essigs wieder gelb. Ich habe zahlreiche Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob beide Indicatorsubstanzen gleiche Resultate ergeben und welcher der Vorzug zu geben sei; *beide gaben stets genau dasselbe Resultat, doch halte ich die Curcumatinctur für empfehlenswerther.* Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Methode liegt wohl darin, dass das zum Neutralisiren einer gemessenen Menge Normalschwefelsäure nöthige Volumen Natronlauge durchaus nicht geändert wird, wenn man beliebig viel essigsaures Natron zur Säure setzt.

Ein von Allen gekannter *Uebelstand beim Titriren von Säuren mit Natronlauge überhaupt* besteht darin, dass die *Farbe der Flüssigkeit nach dem Neutralisiren immer wieder zurück,* d. h. *von Blau in Roth übergeht,* wenn man Lakmustinctur, oder *von Braun in Gelb,* wenn man Curcumatinctur anwandte. Diess ist auch bei der Essigtitrirung störend. Ich besass nur einmal eine Aetznatronlauge, die völlig frei von Kohlensäure war, und bei dieser zeigte sich das Zurückgehen der Farbe durchaus nicht, die so eben blau gewordene Flüssigkeit blieb blau. Meist aber ist die Natronlauge schwach kohlensäure-

haltig, und dann darf man durchaus nur so viel Lauge zur Säure setzen, bis die rasch umzurührende Flüssigkeit eben einmal blau überlaufen ist; dass sie später wieder roth wird, liegt in der Einwirkung der freigewordenen Kohlensäure, denn kocht man diese wieder rothgewordene Lösung, so wird sie rein blau, woraus die Abwesenheit von freier Schwefelsäure, Essigsäure etc., also das Ende des Versuches, ersichtlich wird. Durch Titriren in der Siedhitze kann man dem Zurückgehen überhaupt vorbeugen. Bei der *Titrirung von Essigsäure speciell hat man ebenfalls schnell umzurühren, und den Moment zu erfassen, in dem die Flüssigkeit das erste Mal rein blau oder braun erscheint.*

XLIV.

Ist das Product der Einwirkung von Jodphosphor auf wässerige Pikrinsäure Pikrammoniumjodid oder jodwasserstoffsaures Triamidophenol?

Von

Dr. Fr. Gauhe.

Vor einigen Jahren veröffentlichte Lautemann*) eine Arbeit über die Umwandlung der Pikrinsäure durch Jodphosphor und Wasser in Pikrammoniumjodid, welches er nach der Formel: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3J_3$ zusammengesetzt fand.

Er wies durch zahlreiche Analysen und durch Untersuchung verschiedener anderer Pikrammoniumsalze nach, dass das Pikrammonium keinen Sauerstoff enthält. Diesen letzteren Punkt hatte er, ohne das in seiner, blos die Resultate enthaltenden Abhandlung ausdrücklich zu bemerken, besonders scharf in's Auge gefasst, da er, wie ich von ihm durch mündliche Mittheilung erfahre, von vorn herein die Vermuthung

*) Ann. d. Chem. 125, 1.

hegte, die Pikrinsäure werde sich in Berührung mit Jodphosphor und Wasser in Triamidophenol umwandeln.

Später fand Beilstein*), dass das Chlorid desselben Pikrammoniums in Doppelverbindung mit Zinnchlorür durch Reduction der Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten werde.

Dass das mittelst Zinn und Salzsäure gewonnene Product Pikrammonium enthalte und sauerstofffrei sei, ist zuerst von Kekulé**) angezweifelt worden. Derselbe äussert darüber Folgendes:

„Es ist schwer einzusehen, wie bei Anwendung eines aus Zinn und Salzsäure bestehenden Reductionsgemisches die Hydroxylgruppe des Triamidophenols durch Wasserstoff ersetzt werden soll; statt des Triamidobenzols hätte die Bildung des Triamidophenols erwartet werden sollen. Roussin's und Beilstein's Angaben, so wie neuere Versuche lassen kaum darüber Zweifel, dass die so erhaltene Substanz mit dem von Lautemann dargestellten Pikramin identisch ist; man kann daher der Vermuthung Raum geben, das Pikramin sei nicht Triamidobenzol, sondern vielmehr Triamidophenol; indess stimmen alle Analysen von Lautemann mit der Formel des Triamidobenzols."

Mit den *„neueren Versuchen"*, deren Kekulé hier erwähnt, sind wahrscheinlich die gemeint, welche kürzlich Dr. Heintzel veröffentlicht hat***).

Heintzel hat gefunden, dass der durch Reduction der Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure erhaltene Körper nicht die chlorwasserstoffsaure Verbindung des Pikramins oder des isomeren Triamidobenzols, $C_{12}H_9N_3$, sondern des noch 2 At. Sauerstoff enthaltenden Triamidophenols, $C_{12}H_9O_2N_3$, ist. Derselbe hat daraus wie es scheint gefolgert, und ist vielleicht durch jenen von Kekulé geäusserten Zweifel darin bestärkt, dass auch Lautemann's Pikrammoniumverbindungen Sauerstoff enthalten und Verbindungen desselben

*) Ann. d. Chem. **130**, 244.

) Dessen Lehrbuch der organischen Chemie **2, 660.

***) Dies. Journ. **100**, 193.

Triamidophenols seien, in welches nach ihm die Pikrinsäure durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure sich verwandelt.

Mit dieser vorgefassten Meinung hat Heintzel Lautemann's Versuche wiederholt, und durch Behandlung wässeriger Pikrinsäure mit Jodphosphor wirklich ein Product erhalten, welches bei der Analyse die procentische Zusammensetzung des Jodids des sauerstoffhaltigen Triamidophenols gab. Heintzel hat aus diesen wenigen Versuchen schnell gefolgert, dass Lautemann's durchweg gut stimmende analytische Belege unrichtig seien, und dass aus der Pikrinsäure durch Reduction mittelst Jodphosphors eben so wie bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure nicht Verbindungen des Pikrammoniums oder Triamidobenzols, sondern des Triamidophenols entstehen.

Gegen Heintzel's Beweisführung hat Prof. Kolbe sogleich Bedenken geäussert, und in einer Bd. **100**, S. 375 ff. dieser Zeitschrift abgedruckten kritischen Beleuchtung derselben die Gründe entwickelt, weshalb er glaubt, die Richtigkeit der Lautemann'schen Versuche, gegenüber den Angaben Heintzel's, aufrecht erhalten zu sollen.

Kolbe wies in jenen kritischen Bemerkungen darauf hin, einmal, dass Heinzel bei seinen Controlversuchen nicht ganz Lautemann's Vorschrift zur Darstellung des Pikrammoniumjodids befolgt hat, und sodann, dass er sich begnügt hat, von den vier verschiedenen Pikrammoniumverbindungen, welche Lautemann untersuchte, nur jene *eine* darzustellen. Von vorn herein von der Zuverlässigkeit der Beobachtungen Lautemann's überzeugt, erklärte Kolbe auf Grund jener beiden Mängel in Heintzel's Arbeit, dessen Behauptung, dass sich bei Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf Pikrinsäure nicht Pikrammoniumjodid bilde, für nicht hinreichend begründet, gab aber unter Aufrechterhaltung der Richtigkeit der Angaben Lautemann's zu, dass Heintzel nach dem von ihm befolgten (von dem Lautemann's abweichenden) Verfahren wohl jodwasserstoffsaures Triamidophenol erhalten haben möge.

Von Prof. Kolbe veranlasst, durch eine neue Reihe vergleichender Versuche die Sache in's Klare zu bringen, habe ich mich gern dieser Aufgabe unterzogen und gefunden:

1) Dass durch Reduction der Pikrinsäure mittelst Jodphosphor und Wasser bei genauer Befolgung des von Lautemann angegebenen Verfahrens leicht reines Pikrammoniumjodid erhalten wird.

2) Dass das von Heintzel eingeschlagene etwas abweichende Verfahren (auch unter Anwendung von Jodphosphor und Wasser) ebenfalls Pikrammoniumjodid und keine Triamidophenolverbindung liefert.

3) Dass das von Heintzel dargestellte und analysirte Product unrein, nämlich phosphorsäurehaltig war, und desshalb bei der Analyse ihm an Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Jodprocenten so viel zu wenig gab, dass er, den Phosphorsäuregehalt übersehend, daraus die Folgerung ziehen musste, dass die von ihm analysirte Verbindung jodwasserstoffsaures Triamidophenol sei.

Ich gebe im Folgenden die specielle Beschreibung meiner Versuche.

I. Pikrammoniumjodid.

Mich genau an Lautemann's Vorschrift haltend, habe ich aus 100 Grm. Jod und 20 Grm. Phosphor bereiteten Jodphosphor in einem Kölbchen mit einer siedenden Lösung von 8 Grm. Pikrinsäure in 100 Theilen Wasser *) übergossen. Alsbald beginnt eine lebhafte Reaction, die Masse geräth in's Sieden, und die anfangs hellgelbe Flüssigkeit färbt sich dunkler bis tiefbraun. Gegen Ende der Reaction, wenn die grösste Menge des Jodphosphors zersetzt ist, beginnt Phosphorwasserstoff sich zu entwickeln, und die Flüssigkeit wird zu gleicher Zeit wieder ganz hell, fast farblos. Hierauf wurde, wie Lautemann vorschreibt, etwa ein Dritttheil der Flüssigkeit im Kohlensäurestrom abdestillirt, und sodann die stark rauchende saure Lösung vom rückständigen amorphen Phosphor in eine Porzellanschale abgegossen, worin sie beim Stehen im Exsiccator alsbald zu einem Krystallbrei erstarrte, der aus weissen, glänzenden, kleinen Nadeln bestand.

Ich trennte diese Krystalle von der Mutterlauge durch

*) Eine kleine Menge Pikrinsäure bleibt hierbei ungelöst und schwimmt als Oel in der Flüssigkeit.

Abgiessen, presste sie dann auf einer Gypsplatte und hernach zwischen Fliesspapier aus und brachte sie über Kalk und Schwefelsäure in einen evacuirten Raum.

Die nach diesem (von Heintzel befolgten) Verfahren gereinigten weissen Krystalle wurden analysirt, dabei aber Zahlen erhalten, welche ziemlich nahe auf die Zusammensetzung des jodwasserstoffsaureu Triamidophenols, nicht aber auf die des Pikrammoniumjodids passten. Es war mir indessen keinen Augenblick zweifelhaft, dass die so blos mechanisch gereinigten Krystalle noch nicht rein sein könnten, und ich fand meine Vermuthung, dass ihnen von der an Phosphorsäure reichen Mutterlauge noch etwas anhängen möchte, durch den Versuch bestätigt.

Nachdem ich hierüber Gewissheit erlangt hatte, reinigte ich jene Krystalle nach dem von Lautemann vorgeschriebenen Verfahren zuerst durch Waschen mit Aetheralkohol, und sodann durch Auflösen in wenig warmem absoluten Alkohol Die aus dieser Lösung durch Verdunsten im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss farblos auskrystallisirende Verbindung wurde, nachdem sie von der alkoholischen Mutterlauge getrennt und im Vacuum über Schwefelsäure vollends getrocknet war, analysirt.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden durch Verbrennen mit chromsaurem Blei unter Vorlegung einer etwas langen Schicht von Kupferdrehspähnen ausgeführt. Die Jodbestimmungen wurden durch Glühen der Substanz mit reinem Aetzkalk, Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Salpetersäure und Fällen mit Silbersolution vorgenommen. Es erscheint zweckmässig, kurz bevor man den Punkt der Neutralisation erreicht hat, zur Reduction etwa gebildeter geringer Mengen von Jodsäure einige Tropfen wässeriger schwefliger Säure zuzusetzen.

I. 0,3830 Grm. Substanz gaben 0,2001 Grm. Kohlensäure und 0,0950 Grm. Wasser.

II. 0,2600 Grm. Substanz gaben 0,1380 Grm. Kohlensäure und 0,0630 Grm. Wasser.

III. 0,2995 Grm. Substanz lieferten 0,4190 Grm. Jodsilber.

IV. 0,3680 Grm. Substanz lieferten 0,5120 Grm. Jodsilber

		Ber. nach Lautemann	Gef. I.	II.	III.	IV.
C_{12}	72	14,20	14,25	14,48	—	—
H_{12}	12	2,37	2,75	2,69	—	—
N_3	42	8,28	—	—	—	—
J_3	381	75,15	—	—	75,59	75,19
	507	100,00				

Heintzel's Formel für jodwasserstoffsaures Triamidophenol verlangt:

C_{12}	72	13,77
H_{12}	12	2,30
N_3	42	8,03
O_2	16	3,05
J_3	381	72,85
	523	100,00

Die nach Lautemann's Verfahren dargestellte und gereinigte Verbindung ist demnach reines Pikrammoniumjodid: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\H_9\end{matrix}\right\}N_3J_3$.

Zur weiteren Controle wurden noch folgende andere von Lautemann beschriebenen Pikrammoniumverbindungen dargestellt.

II. Schwefelsaures Pikrammonjoddioxyd,

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\H_9\end{matrix}\right\}N_3J,O_2 . S_2O_6 + 2aq.\ ^*)$$

Die Verbindung wurde nach Lautemann's Angabe durch Vermischen einer wässerigen concentrirten Pikrammoniumjodidlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; sie krystallisirt im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure in harten, hellgelben, oktaëdrischen Krystallen, die weit beständiger sind als die jodwasserstoffsaure Verbindung. In Alkohol und Aether sind die Krystalle fast unlöslich, so dass man sie durch Abwaschen mit Alkohol leicht rein erhalten kann. Die zur Analyse benutzten Krystalle zweier Darstellungen wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Jodbestimmungen wurden wie beim Pikram-

*) Lautemann's Verbindung enthielt, vielleicht bei niederer Temperatur krystallisirt, 4 Aeq. Krystallwasser.

moniumjodid ausgeführt. Die Schwefelbestimmung wurde nach der Carius'schen Methode durch Oxydiren der Substanz mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr und Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum vorgenommen.

Krystalle der einen Darstellung.

1) 0,3290 Grm. Substanz gaben 0,2370 Grm. Kohlensäure und 0,1215 Grm. Wasser.
2) 0,2715 Grm. Substanz gaben 0,1736 Grm. Jodsilber.
3) 0,3085 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0,0150 Grm. Wasser.

Krystalle der anderen Darstellung.

1) 0,2380 Grm. Substanz gaben 0,1695 Grm. Kohlensäure und 0,0895 Grm. Wasser.
2) 0,2540 Grm. Substanz gaben 0,1575 Grm. schwefelsauren Baryt.
3) 0,2920 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0,0140 Grm. Wasser.

		Die Formel verlangt	Gef. wurde I.	Gef. wurde II.
C_{12}	72	19,62	19,65	19,42
H_{12}	12	3,27	3,55	3,65
N_3	42	11,45	—	—
J	127	34,60	34,56	—
S_2	32	8,71	—	8,52
O_8	64	17,44	—	—
2aq	18	4,91	4,86	4,80
	367	100,00		

Die entsprechende Verbindung des Triamidophenols, wenn sie überhaupt existirt, würde folgende Zahlen haben geben müssen:

C_{12}	72	18,80
H_{12}	12	3,13
N_3	42	10,97
J	127	33,16
S_2	32	8,36
O_{10}	80	20,88
2aq	18	4,70
	383	100,00

Die Analyse des schwefelsauren Pikrammoniumjoddioxyds bestätigt somit ebenfalls die Richtigkeit der Lautemann'schen Formel.

III. Saures schwefelsaures Pikrammonoxyd,

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\H_9\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}N_3,O_3\\HO\end{matrix}\right\}.S_2O_6.$$

Beim Vermischen einer absolut alkoholischen Lösung von Pikrammoniumjodid mit verdünnter Schwefelsäure erhält man diese Verbindung als weisse flockige Masse, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kleiner Krystallnädelchen erscheint.

Die Verbindung wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, zwischen Gypsplatten gepresst und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2360 Grm. Substanz gaben 0,1980 Grm. Kohlensäure und 0,0890 Grm. Wasser.

	Lautemann's Formel verlangt	Gef
C	22,57	22,88
H	4,08	4,20

Wenn ein dieser Verbindung analoger, von Heintzel's Formel abgeleiteter Körper existirt, so müsste dieser folgenden Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zeigen:

C	21,49
H	3,88

Es schien mir unnöthig, auch noch das von Lautemann untersuchte saure phosphorsaure Pikrammoniumoxyd zu analysiren.

Nachdem ich durch obige Versuche den Beweis dafür geliefert habe, dass die Anfechtungen, welche die Richtigkeit der Lautemann'schen Arbeit über die Pikrammoniumverbindungen durch Heintzel erfahren hat, durchaus keinen Halt haben, dass vielmehr Lautemann's Angaben durchweg richtig sind, konnte ich meine eigentliche Aufgabe für erfüllt ansehen.

Es erschien indessen interessant, zu untersuchen, ob die Zersetzung der Pikrinsäure durch Jodphosphor auf dem von Heintzel eingeschlagenem Wege in anderer Weise erfolge, da, wie schon Prof. Kolbe (a. a. O.) hervorhob, es ja immerhin möglich sein konnte, dass bei Befolgung des Lautemann'schen Verfahrens in der ersten Phase der Reaction die Pikrin-

säure zu Heintzel's Triamidophenol reducirt würde und erst gegen Ende der Einwirkung durch den in beträchtlicher Menge entwickelten Phosphorwasserstoff in die Pikrammoniumverbindung überginge.

Ich habe desshalb einen weiteren Versuch angestellt und Heintzel's Triamidophenol genau nach dessen Angaben zu erhalten gesucht.

60 Grm. frisch bereiteten Jodphosphors, 10 Grm. Phosphor enthaltend, wurden in einer Kochflasche mit einer siedenden Lösung von 4 Grm. Pikrinsäure in etwa 50 Grm. Wasser übergossen. Als die eine Zeit lang andauernde heftige Einwirkung vorüber und die Flüssigkeit wieder hell geworden war, wurde letztere durch Coliren vom gebildeten amorphen Phosphor getrennt.

Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge der weissen Krystalle aus, die unter dem Mikroskop genau das Aussehen der Lautemann'schen Krystalle zeigten und sich gegen Lösungsmittel und Reagentien auch genau wie diese verhielten. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen getrennt, dann nach einander zwischen Gypsplatten und Fliesspapier gepresst und im luftverdünnten Raum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

0,4605 Grm. Substanz gaben, wie oben angegeben, verbrannt 0,2310 Grm. Kohlensäure und 0,1135 Grm. Wasser.

0,4550 Grm. Subst. gaben mit Kalk geglüht etc. 0,6170 Grm. Jodsilber.

	Heintzel's Formel verlangt	Gef.
C	13,77	13,68
H	2,30	2,74
J	72,84	73,28

Die hier erhaltenen Zahlen stimmen somit annähernd mit der Heintzel'schen Formel für jodwasserstoffsaures Triamidophenol überein. Nachdem ich jedoch schon früher die Erfahrung gemacht hatte (s. S. 307), dass den so blos mechanisch gereinigten Krystallen leicht noch Phosphorsäure anhängt, prüfte ich die Verbindung auf die Anwesenheit dieser Säure, und fand, dass sie 2,4 p.C. davon beigemengt enthielt. Behufs der quantitativen Bestimmung dieser Phosphorsäure

wurden 0,4255 Grm. Substanz mit starker Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 150° C. erhitzt. Der Inhalt des Rohrs wurde nach dem Erkalten in ein Becherglas gebracht, mit Wasser verdünnt und vom Jodsilber abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde der Silberüberschuss mit Salzsäure entfernt, die erhaltene Lösung auf ein kleines Volum abgedampft, mit Ammoniak versetzt und mit Magnesiamischung gefällt.

Es wurden 0,0115 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 2,40 p.C. Phosphorsäure $\left(PO_2\begin{cases}HO_2\\HO_2\\HO_2\end{cases}\right)$ erhalten.

Rechnet man die obigen Daten mit Abziehung dieses Phosphorsäuregehaltes um, so erhält man folgende Procentgehalte für das angebliche Triamidophenol:

C 14,02
H 2,68
J 75,05

Zahlen, die recht gut mit Lautemann's Formel übereinstimmen.

Das nach Heintzel's Verfahren aus Pikrinsäurelösung und Jodphosphor dargestellte jodwasserstoffsaure Salz ist demnach keine reine Verbindung und nicht, wie Heintzel glaubt, jodwasserstoffsaures Triamidophenol, sondern mit Phosphorsäure verunreinigtes Pikrammoniumjodid. Ich habe zum Ueberfluss diese phosphorsäurehaltigen Krystalle aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und die so gereinigte Verbindung nach dem Trocknen im Vacuum analysirt.

0,4255 Grm. Substanz gaben 0,2270 Grm. Kohlensäure und 0,1040 Grm. Wasser.

Hieraus berechnen sich folgende Procentgehalte an:

C 14,55
H 2,71

Die Lautemann'sche Formel verlangt:

C 14,20 p.C.
H 2,37 „

Ich hielt es für überflüssig, auch noch eine Jodbestimmung auszuführen, zumal das Material von dieser Darstellung erschöpft war.

Heintzel führt noch die Analyse des Pikrammoniumchlorids an, welches er durch Fällen der Jodverbindung mit starker Salzsäure erhielt und durch Abwaschen mit Salzsäure reinigte.

Lautemann theilte mir in Bezug auf diese Verbindung mündlich mit, er habe dieselbe früher in gleicher Weise dargestellt und analysirt, stets aber so differirende Resultate erhalten, dass er, von der Unreinheit der Verbindung überzeugt, von ihrer weiteren Untersuchung abgestanden sei.

Auch mir wollte es nicht gelingen, nach der Heintzelschen Methode ein völlig jodfreies Product zu erhalten, indem die qualitative Prüfung die Anwesenheit geringer Jodmengen in dem chlorwasserstoffsauren Salz erkennen liess. Ein Gemenge von etwa 15 Aeq. der chlorwasserstoffsauren und 1 Aeq. der jodwasserstoffsauren Verbindung aber würde bei der Analyse einen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor*) zeigen, welcher annähernd der Formel des Heintzelschen salzsauren Triamidophenols entspricht.

Es ist daher nicht unmöglich, dass auch diese von Heintzel untersuchte Verbindung nicht rein, sondern ein Gemenge von Pikrammoniumchlorid und Pikrammoniumjodid war.

Die in der Ueberschrift aufgeworfene Frage ist demnach so zu beantworten:

„Bei Einwirkung von Jodphosphor auf concentrirte wässerige Pikrinsäurelösung entsteht nicht jodwasserstoffsaures Triamidophenol, sondern, wie Lautemann richtig beobachtet hat, Pikrammoniumjodid."

Leipzig, 27. Juni 1867.

*) Wenn man das Gemisch von Chlorsilber und Jodsilber bei der Berechnung als Chlorsilber annimmt.

XLV.

Notizen.

1) Ueber Wolfram-Bessemerstahl

giebt Le Guen einige Notizen (Comp. rend. t. **64**, p. 619).

Es gelang ihm, grössere Massen von Wolframstahl nach dem Bessemer'schen Verfahren darzustellen. Es wurden ebenso grosse Massen Metall wie bei dem gewöhnlichen Verfahren ohne Wolfram verarbeitet. 3200 Kilo eines grauen Roheisens mit 400 Kilo Spiegeleisen lieferten nach der Schmelzung und Entkohlung einen sehr guten Stahl. An Stelle des Spiegeleisens wurden nun 400 Kilo eines wolframhaltenden Roheisens verwendet und durch diesen Zusatz ein Stahl erzeugt, der sich gut härten, schmieden und walzen liess und der zu Eisenbahnschienen, Wagenfedern oder Blech verarbeitet, vorzügliche Eigenschaften zeigte. Das wolframhaltige Eisen war nach der früher (dies. Journ. **100**, 447) beschriebenen Methode erhalten worden und enthielt ungefähr 6,4 p.C. Wolfram, so dass auf die ganze Masse vertheilt diese dann 0,7 p.C. Wolfram enthalten haben würde. Aber durch Oxydation beim Schmelzen verringerte sich der Gehalt auf die Hälfte. Der hieraus erzeugte Stahl enthielt nur einige Tausendtheile Wolfram.

Alle Stahlsorten, die nach diesem Verfahren erhalten wurden, hatten viel bessere Beschaffenheit als die ohne Wolfram erhaltenen, und selbst die Eigenschaften des durch Schmelzen in Tiegeln erhaltenen Stahles wurden durch Zusatz von Wolfram noch sehr verbessert.

---

2) Einen sehr harten Anthracit

(in knolligen Stücken, wahrscheinlich aus Brasilien stammend) hat Dumas untersucht (Compt. rend. t. **64**, p. 547). Sämmtliche Stücke dieses Minerals waren von ungewöhnlicher Härte, ritzten sogar Glas und selbst härtere Körper. Das spec. Gew. betrug 1,66, also nahe das des Anthracit.

Die Analyse gab folgendes:

0,200 Grm. hinterliessen 0,008 Grm. Asche.

0,500 Grm. fein geriebene und mit Wasser behandelte Substanz gab 0,021 Grm. Asche.

Die graue Asche war nicht gesintert und ohne Reaction auf rothes Lakmuspapier.

Die Substanz enthielt keinen Stickstoff.

Sie gab beim Verbrennen:

Kohlenstoff .	93,44	93,67
Wasserstoff .	0,56	0,77

Lässt man die Asche unberücksichtigt, so erhält man für die reine Substanz folgende Zahlen:

Kohlenstoff . .	97,6
Wasserstoff . .	0,7
Sauerstoff . .	1,7
	100,0

die der Zusammensetzung des Anthracits nahekommen.

---

3) Einen neuen Kohlenwasserstoff

haben C. Friedel und A. Ladenburg durch Einwirkung von Methylchloracetol auf Zinkaethyl oder Zinkmethyl erhalten. (Compt. rend. t. **63**, p. 1083). Der rectificirte Körper, den man, um ihm die letzten Spuren von Chlor zu entziehen, mit Natrium behandelt hatte, siedet bei 86,87°. Die Dampfdichte ist 3,62 was mit der Formel C_7H_{16}, die 3,46 fordert, im Einklang steht. Die Dichtigkeit ist bei 0° 0,7111; bei 20,5° 0,6958.

---

4) Ueber eine besondere Art der Auflösung des Jods bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen

macht Hlasiwetz eine vorläufige Mittheilung in dem Anz. d. Wien. Akad.

Wässerige Lösungen von Resorcin, Orcin und Phloroglucin zeigen die auffallende Eigenschaft, dass sie (besonders beim Erwärmen) beträchtliche Mengen Jod auflösen, ohne sich zu färben.

Unmittelbar um das eingetragene Jod herum bildet sich eine gelbbraune Schichte, die, wie sie sich mit der übrigen Flüssigkeit mischt, in ihr unter Entfärbung verschwindet, etwa so, wie wenn man Jod in verdünnter Kalilauge auflöst.

Man kann die Flüssigkeit kochen, ohne dass eine Spur Joddampf fortgeht; erst wenn ihr Lösungsvermögen überschritten ist, färbt sie sich und es entweicht der Ueberschuss des Jods beim Erhitzen.

Diese Lösungen reagiren fast ganz neutral, und es bildet sich kein oder nur Spuren von Jodwasserstoff. Eine Stärkelösung zeigt kein freies Jod an; ebensowenig färbt sich beim Schütteln damit Schwefelkohlenstoff. Ja man kann sogar den Versuch umkehren und findet, dass eine dunkelviolette Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit der Lösung eine der genannten Substanzen total entfärbt wird.

Bereitet man sich eine verdünnte alkoholische Jodlösung von bestimmtem Gehalt und versetzt anderntheils die Lösung einer gewogenen Menge der Substanz mit einigen Tropfen dünner Stärkeabkochung, so kann man mit der ersteren die letztere unter denselben Erscheinungen abtitriren, wie Jod mit schwefliger Säure.

Die dabei erhaltenen Zahlen werden später mitgetheilt werden. Die Concentration der Flüssigkeiten und die Temperatur bedingen Differenzen, die durch eine grössere Versuchsreihe festgestellt werden müssen.

Die Verbindungen, die das Jod mit diesen organischen Substanzen eingeht, sind von der losesten Art.

Selbst beim vorsichtigsten Eindampfen der Flüssigkeiten im luftverdünnten Raum zersetzen sie sich; es krystallisirt allmählich die Substanz unverändert aus, das Jod wird frei und beschlägt die Wände der Glocke.

Doch kann anderestheils, da die Flüssigkeiten nicht die Reaction des freien Jods zeigen, dasselbe nicht in der gewöhnlichen Art gelöst sein.

Der Vorgang, für welchen sich kein vollkommen analoger Fall anführen lässt, hält gewissermassen die Mitte zwischen Lösung und chemischer Verbindung: er scheint eine Molekularaddition von geringster Beständigkeit zu sein.

In einem, wenn auch viel geringeren Grade zeigen die Eigenschaft, das Jod in dieser Weise aufzunehmen, auch die wässerigen Lösungen vieler anderer organischer Substanzen.

5) Mineralwasseranalysen.

Prof. Redtenbacher hat der Wiener Akademie die Resultate von drei Mineralwasser-Analysen vorgelegt, welche in seinem Laboratorium ausgeführt wurden, u. z.:

I. Chemische Analyse des Sauerbrunneus von Ebriach in Kärnthen (von Herrn H. Allemann).

In 10,000 Theilen sind enthalten:

Schwefelsaures Kali	0,478
Schwefelsaures Natron	0,879
Chlornatrium	0,604
Kohlensaures Natron	32,997
Kohlensaures Lithion	0,087
Kohlensaure Magnesia	6,439
Kohlensaurer Kalk	9,523
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,260
Thonerde	0,034
Phosphorsaure Thonerde	0,075
Kieselsäure	0,781
Organische Substanz	1,520
Halbgebundene Kohlensäure . . .	21,376
Freie Kohlensäure	17,185
Summe der fixen Bestandtheile . .	53,729

Dieses Wasser gehört demnach zu den alkalisch-erdigen Säuerlingen, reich an Kohlensäure und von ziemlich starkem Gehalte an Carbonaten des Natrous, Kalks und der Maguesia, dagegen arm an Sulfaten und Chloriden.

II. Chemische Analyse der Ursprungsquelle in Baden bei Wien (von Herrn Samuel Kónya).

Das Wasser dieser Quelle ist von dem der bisher in meinem Laboratorium untersuchten Badner Quellen nur wenig verschieden, im Allgemeinen enthält es etwas mehr fixe Bestandtheile und Schwefelwasserstoff.

In 10,000 Theilen des Wassers sind gelöst:

Schwefelcalcium	0,019
Schwefelsaures Kali	0,276
Schwefelsaures Natron	5,536
Schwefelsaures Lithion	0,007
Schwefelsaurer Kalk	5,595
Phosphorsaurer Kalk	0,004
Chlorcalcium	1,639
Chlormagnesium	3,031

Kohlensaurer Kalk	1,839
Kohlensaure Magnesia	0,023
Eisenoxyd	0,007
Kieselsäure	0,234
Organische Substanz	0,529
Kohlensäure, halbgebunden . . .	0,821
Kohlensäure, frei	0,402
Schwefelwasserstoff	0,1544
Summe der fixen Bestandtheile . .	18,739

Die aus der Quelle frei aufsteigenden Gase enthalten in 100 Raumtheilen:

Schwefelwasserstoff .	0,20 Vol.
Kohlensäure	3,94 „
Stickstoff	95,86 „

III. Chemische Analyse der Mineralquelle von Sztojka in Siebenbürgen (von Herrn Jul. Wolff).

In 10,000 Theilen des Wassers sind enthalten:

Chlorkalium	2,753
Chlornatrium	30,818
Jodnatrium	0,00054
Bromnatrium	0,0399
Kohlensaures Natron	16,827
Kohlensaures Lithion	0,091
Kohlensaurer Kalk	9,705
Kohlensaure Magnesia	5,728
Kieselsäure	0,174
Eisenoxyd	0,036
Thonerde und Phosphorsäure . .	0,0064
Organische Substanz	0,079
Manganoxydul	Spuren
Cäsiumoxyd	
Rubidiumoxyd	
Kohlensäure, halbgebunden . . .	14,315
Kohlensäure, frei	19,982
Summe der fixen Bestandtheile .	66,2578

Die aus der Quelle sich entwickelnden Gasblasen bestehen aus reiner Kohlensäure.

Die Quelle von Sztojka ist in ihrer Zusammensetzung ähnlich dem Selters-Wasser, nur enthält sie die Bestandtheile in grösserer Menge.

6) Thalliumglas.

Professor Schrötter hat der Wiener Akademie Proben eines neuen, von Herrn Prof. Lamy in Paris dargestellten Flintglases vorgelegt, das in vieler Hinsicht die Aufmerksamkeit der Physiker und Chemiker verdient und die er der Güte des letzteren verdankt. Dieses neue Flintglas ist so zusammengesetzt wie das gewöhnliche, nur enthält es statt Kalium die äquivalente Menge Thallium, und bildet so einen neuen Beleg für die Richtigkeit der zuerst von Lamy ausgesprochenen Ansicht, dass das Thallium seinem chemischen Charakter nach den Alkalimetallen an die Seite zu stellen ist.

Das Thalliumflintglas ist härter und schwerer als das gewöhnliche. Seine Dichte beträgt 4,18 und diese kann bis zu 5,6 steigen, wenn die Menge des Thalliums vermehrt wird; in dem Maasse als diese steigt, nimmt das specifische Gewicht und das Brechungsvermögen zu, die Härte hingegen sowie auch die Unveränderlichkeit an der Luft ab.

Nach Lamy beträgt das Brechungsvermögen des Thalliumflintglases von der Dichte 4,18

für die rothen Strahlen (B) 1,661,
„ „ gelben „ (D) 1,673,
„ „ violetten „ (H) 1,710.

Die Dispersion $N_h - N_b$ beträgt also 0,049, während diese bei einem stark brechenden Flintglas von Fraunhofer nur = 0,037 ist. Dieses bedeutende Farbenzerstreuungsvermögen liess sich auch an dem von Lamy in Paris ausgestellten Prisma und den nach Art der Schmucksteine facettirten Stücken durch das lebhafte Farbenspiel sogleich erkennen.

Die vorgelegten Proben zeigen eine schwach gelbe, etwas in's Grünliche spielende Farbe, welche Lamy dem Umstande zuschreibt, dass er sich des kohlensauren Thalliumoxyds zur Bereitung bediente, bei dessen Zerlegung sich etwas Peroxyd bildet, welches die schwache Färbung bedingt. In der That erhielt er bei Anwendung des schwefelsauren Salzes statt des kohlensauren ein farbloses Glas.

7) Zur Unterscheidung künstlich gefärbter Rothweine von ächten

schlägt A. Philipps im Grossherz. Hess. Gwblt. das Eisenchlorid vor. Bringt man etwas Eisenchlorid zu einer Lösung der schwarzen Kirschen oder zu Heidelbeeren, oder zu dem Safte der schwarzen Malven, so färben sich diese Lösungen violett, mit bald mehr röthlicher, bald mehr blauer Nüance und ist diese Reaction sehr empfindlich. Besonders schön zeigt sich diesclbe mit dem Safte der Malvenblüthen, aber auch der Kirschsaft und die mit verdünntem Spiritus ausgezogenen getrocknctcn Heidelbeeren färben sich sehr intensiv. Es ist diese Reaction in mit solchen Substanzen gefärbtem Wein ebenfalls sehr deutlich und derselbe sehr leicht zu unterscheiden von echtem Rothwein, welcher bei Zusatz von etwas Eisenchlorid sich brauuroth färbt; jedoch übt der Säuregehalt des Weines Einfluss auf die Reaction aus, denn von verschiedenen weissen Weinen, die Philipps mit Heidelbeersaft gefärbt hatte, erhielt er mit Eisenchlorid verschiedene Nüancen. Die bläulichgraue Färbung der vom Prof Böttger mit Salzsäure behandelten Schwämme beim Eintauchen in gefärbten Rothwein kann jedenfalls nur Spuren eines Eisengehaltes der Schwämme zu verdanken sein, der durch Salzsäure noch nicht ausgezogen worden war und auch die nach der Methode von Bluhme erhaltene Lösung kann ihre Färbung nur einem Eisengehalt der angewendeten Substanzen zu verdanken haben. Beiläufig bemerkt Philipps noch, dass die blaue Färbung des Mundes beim Genusse schwarzer Kirschen und Heidelbeeren ebenfalls nur vom Eisengehalt des Blutes herrühren kann, die durch die Endosmose hervorgerufen wird.

XLVI.

Ueber die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft.

Von

C. F. Schönbein.

Die Frage, ob die atmosphärische Luft ausser dem gewöhnlichen — auch noch ozonisirten Sauerstoff als regelmässigen Bestandtheil enthalte, muss nach meinem Ermessen nicht nur den Chemiker, sondern auch den Physiologen und Arzt interessiren, weshalb es wohl am Platze sein dürfte, den Gegenstand in dieser Zeitschrift zur Sprache zu bringen, hauptsächlich desshalb, weil es immer noch nicht an Solchen fehlt, welche die Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre entweder stark bezweifeln oder geradezu in Abrede stellen.

Ich sollte denken, es werde heutigen Tages wohl Niemanden mehr geben, der an der Thatsache zweifelte, dass der gewöhnliche Sauerstoff durch verschiedene Mittel, namentlich durch Elektrisiren, eine wesentliche Veränderung seiner Eigenschaften erleide, so dass er z. B. aus einem geruchlosen — ein eigenthümlich riechendes Gas werde, eingeathmet, die Schleimhäute entzünde und überdiess ein oxydirendes Vermögen erlange, das er in seinem gewöhnlichen Zustande nicht besitzt, z. B. schon in der Kälte Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden, welche Wirksamkeit dem gewöhnlichen Sauerstoff bekanntlich nicht zukommt.

Es ist ferner eine längst bekannte und jetzt wohl von Niemanden mehr bezweifelte Thatsache, dass in der Atmosphäre unablässig bald stärkere bald schwächere elektrische Entladungen stattfinden und da dieselben im gewöhnlichen Sauerstoff nicht Platz greifen können, ohne dass erfahrungsgemäss ein Theil desselben die erwähnte Veränderung erlitte, so kann man nicht umhin, auch anzunehmen, dass in der O-haltigen Luft fortwährend bald mehr bald weniger thätiger Sauerstoff d. h. Ozon auftrete, gerade so, wie dasselbe beim Ausströmen der Elektricität aus den Spitzen einer Elektrisir-

maschine in die umgebende Luft zum Vorschein kommt, wovon schon der sogenannte elektrische Geruch genügendes Zeugniss giebt.

Diese Thatsachen waren es auch, welche mich schon vor vielen Jahren zu dem Schlusse führten, dass das Ozon ein regelmässiger Bestandtheil der Atmosphäre sein und desshalb auch in derselben mancher Oxydationsvorgang Platz greifen müsse, welcher unter sonst gleichen Umständen im gewöhnlichen Sauerstoff nicht stattfindet. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des mit Jodkalium und Stärkekleister behafteten Papieres gegen den ozonisirten Sauerstoff musste bei der Richtigkeit meines Schlusses dasselbe sich bräunen oder im feuchten Zustande sich bläuen, sollte auch nur eine sehr geringe Menge Ozon in der Luft sich befinden, letztere aber hinreichend lang auf das Reagenspapier einwirken. Diese trat in der That auch ein und erfolgte in freier Luft fortwährend, wie diess hundertfältige in allen Welttheilen und auf den verschiedensten Meeren angestellte Beobachtungen ausser Zweifel gestellt haben.

Da jedoch das gleiche Reagenspapier nicht nur durch das Ozon, sondern auch noch durch andere luftige Agentien z. B. durch die Dämpfe der Untersalpetersäure, des Chlors und Broms gebräunt oder gebläuet wird, so wäre es allerdings möglich, dass die Ursache der besagten Färbung in etwas Anderem als in atmosphärischem Ozon läge und eben diese Möglichkeit ist auch der vorgeschützte Grund, weshalb manche Chemiker das Vorhandensein des Ozons in der atmosphärischen Luft bezweifeln oder leugnen, ohne dass dieselben jedoch bis jetzt mit Bestimmtheit anzugeben vermocht hätten, durch welches Agens Jod aus dem Jodkalium in freier Luft abgeschieden würde, an welcher Thatsache doch Niemand mehr zweifeln kann.

Es ist indessen von der Untersalpetersäure (bisweilen auch von der Salpetersäure) als der möglichsten, ja wahrscheinlichsten Ursache der Färbung des Jodkaliumstärkepapieres schon oft die Rede gewesen und in der That wissen wir, dass beim Durchschlagen elektrischer Funken durch atmosphärische Luft ausser dem Ozon auch noch die genannte

Säure zum Vorschein kommt, was schon die unter diesen Umständen auftretenden rothbraunen Dämpfe zeigen, falls der Versuch auf die geeignete Weise angestellt wird. In Folge der in der Atmosphäre stattfindenden elektrischen Entladungen entsteht daher sicherlich auch fortwährend einige Untersalpetersäure und wie klein im Verhältniss zur Grösse des Luftmeeres die Menge der auf diesem Wege gebildeten Säure immerhin sein mag, so könnte dieselbe trotz ihrer Winzigkeit doch auf das der Luft hinreichend lang ausgesetzte Reagenspapier noch eben so gut, als das gleichzeitig und ebenfalls nur spärlich entstehende Ozon eine sichtliche Wirkung hervorbringen. Da nach meinen Versuchen nur äusserst kleine Mengen von NO_4 dem Wasser beigefügt zu werden brauchen, damit Letzteres schon für sich allein den Jodkaliumstärkekleister merklich stark bläue (verdünnte chemisch-reine Salpetersäure thut diess nicht), so sollte man glauben, dass namentlich das aus einem heftigen Gewitter fallende Wasser eine solche Reaction hervorbrächte und dadurch die Anwesenheit freier Untersalpetersäure in der atmosphärischen Luft anzeigte. Es hat vielleicht kein Chemiker das Regen- und insbesondere das Gewitterwasser häufiger untersucht, als ich es gethan, aber nie ist mir noch ein derartiges Wasser vorgekommen, das für sich allein auch nur in einem schwachen Grade den besagten Kleister gebläuet oder das Lakmuspapier geröthet hätte, obwohl ich häufig beobachtete, dass atmosphärisches Wasser unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure diese Bläuung in noch merklicher Weise verursachte. Da in solchem neutralen Wasser auch immer noch Spuren von Ammoniak sich nachweisen liessen, so durfte man schliessen, dass darin kleine Mengen salpetrigsauren Ammoniakes enthalten gewesen seien. Liebig und andere Chemiker haben im Regenwasser salpetersaures Ammoniak aufgefunden und unschwer lässt sich auch das Vorkommen der beiden genannten Salze in atmosphärischem Wasser erklären.

In Folge der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Materien wird auf der Oberfläche der Erde fortwährend kohlensaures Ammoniak gebildet, welches seiner Flüchtigkeit halber zu einem grossen Theil in die atmosphärische Luft geht und

wird nun unter dem Einflusse elektrischer Entladungen in dieser Atmosphäre Untersalpetersäure gebildet, so setzt sich Letztere beim Zusammentreffen mit Ammoniak in Nitrit und Nitrat um, welche Salze ihrer Löslichkeit wegen im Regenwasser auf die Erde geführt werden.

Aus den angegebenen Gründen kann daher keine freie Untersalpetersäure in der Luft vorhanden sein und da weder das salpetrig- noch salpetersaure Ammoniak für sich allein Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden vermag, so könnte auch die mit den genannten Salzen noch so stark geschwängerte Luft diese Wirkung auf das Jodkalium des ihr ausgesetzten Reagenspapieres nicht hervorbringen. In Fällen ausserordentlich heftiger und häufiger elektrischer Entladungen möchte wohl das Gewitterwasser so viel NO_4 aufnehmen (Mangels an einer hinreichenden Menge vorhandenen Ammoniaks halber), um für sich allein den Jodkaliumkleister bläuen und sauer reagiren zu können, welcher Fall jedoch sehr selten eintreten dürfte.

Mag es sich indessen mit der unter elektrischer Mitwirkung in der Atmosphäre erzeugten Untersalpetersäure verhalten, wie da will, so bringt die freiströmende atmosphärische Luft eine Oxydationswirkung hervor, von welcher gewiss ist, dass sie nicht durch Untersalpetersäure verursacht wird.

Vor einigen Jahren zeigte ich, dass der gewöhnliche Sauerstoff gegen das Thalliumoxydul (TlO) vollkommen gleichgültig sich verhalte, der ozonisirte dagegen dasselbe rasch zu dem braunen Oxyd (TlO_3) oxydire, woher es kommt, dass die mit TlO-Lösung getränkten Papierstreifen in stark ozonisirter Luft unverweilt sich bräunen. Ich empfahl desshalb damals solches Papier als ein sehr empfindliches Reagens auf Ozon und bemerkte zu gleicher Zeit, dass Letzteres selbst noch das an Kohlensäure gebundene Oxydul in Oxyd überführe, obwohl etwas langsamer als die freie Salzbasis.

Was nun die Einwirkung der Untersalpetersäure auf das TlO-haltige Papier betrifft, so lässt sie dasselbe vollkommen weiss, wie lange man es auch mit ihren Dämpfen in Berührung stehen lässt, was sich eigentlich von selbst versteht, da NO_4 mit TlO in salpetrig- und salpetersaures Thallium-

oxydul sich umsetzt. Wäre also auch noch so viel Untersalpetersäure in der Atmosphäre vorhanden, so würde darin doch das besagte Reagenspapier nicht gebräunt, d. h. kein Thalliumoxyd gebildet werden.

Während TlO-haltige Papierstreifen in verschlossenen, mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoffgas gefüllten Flaschen weiss bleiben, wie lange sie auch darin verweilen mögen, gerade so, wie unter den gleichen Umständen auch das Jodkaliumstärkepapier sich nicht bräunt oder bläuet, so haben zahlreiche und zu verschiedenen Zeiten von mir angestellte Versuche gezeigt, dass das mit Thalliumoxydul behaftete Papier der Einwirkung freiströmender Luft ausgesetzt, alles Uebrige sonst gleich, bald rascher bald langsamer sich bräunt und vergleichende Versuche haben des Ferneren dargethan, dass die besagte Bräunung gleichen Schritt halte mit der Färbung des gleichzeitig der Einwirkung der freien Luft ausgesetzten Jodkaliumstärkepapiers, wobei ich jedoch nicht unbemerkt lassen darf, dass die Färbung des letztgenannten Reagenspapieres viel früher als diejenige des Thalliumpapieres bemerklich wird, was natürlich seinen Grund in der überaus grossen Tiefe der Färbung der Jodstärke hat. Ist die atmosphärische Luft so beschaffen, dass das ihr ausgesetzte jodkaliumhaltige Stärkepapier schon nach wenigen Stunden beim Befeuchten mit Wasser tiefblau erscheint, so werden TlO-haltige der gleichen Luft ausgesetzte Papierstreifen erst nach 18—24stündiger Lufteinwirkung deutlich gebräunt sein, über welchen Gegenstand ich weiter unten noch einige nähere Angaben zu machen gedenke.

Wenn es nun keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Bläuung des Jodkaliumstärkepapieres von Jod herrührt, welches durch irgend ein in der Luft vorhandenes chemisches Agens aus dem Jodkalium in Freiheit gesetzt wird, so fragt es sich, woher die Bräunung des Thalliumpapieres komme. Möglicher Weise könnte diese Färbung von kleinen Mengen Schwefelthalliums veranlasst werden, durch zufällig in der Luft vorhandenen Schwefelwasserstoff erzeugt; dass diess jedoch nicht die bräunende Substanz des Papieres sein könne, geht schon aus dem Umstande hervor, dass das Jodkalium-

stärkepapier in der gleichen Luft sich bläuet, durch welche das Thalliumpapier gebräunt wird, was selbstverständlich bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff nicht geschehen könnte. Ueberdiess haben vergleichende Versuche gezeigt, dass mit einer Bleisalzlösung getränkte Papierstreifen da vollkommen weiss bleiben, wo das TlO-haltige Papier sich bräunt. Von Schwefelthallium, als der Ursache der besagten Färbung, kann daher schon der angeführten Gründe halber nicht die Rede sein; es liegen aber auch noch Thatsachen positiver Art vor, welche nicht an TlS denken lassen und aus denen überdiess mit Sicherheit die chemische Natur der bräunenden Materie erkannt wird.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass das braune Thalliumoxyd die Guajaktinctur sofort bläue und unter Entbindung von Sauerstoffgas durch Wasserstoffsuperoxyd zu Oxydul reducirt, d. h. entfärbt werde, weshalb auch durch TlO_3 gebräunte Papierstreifen in HO_2 unter Gasentbindung ziemlich rasch sich ausbleichen. Eben so ist von mir angegeben worden, dass unter der Mitwirkung verdünnter Schwefelsäure u. s. w. der Jodkaliumkleister durch das Thalliumoxyd sofort tief gebläuet werde. Wie sich nun die durch ozonisirten Sauerstoff gebräunten TlO-haltigen Papierstreifen, welche ihre Färbung unstreitig dem Thalliumoxyd verdanken, sich verhalten, so genau auch die gleichen Streifen, welche durch die frei strömende atmosphärische Luft gebräunt worden: sie färben sich beim Benetzen mit frischer Guajaktinctur sofort blau, werden unter sichtlicher Gasentwickelung durch das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich rasch gebleicht und bläuen unverweilt den angesäuerten Jodkaliumkleister, welches Gesammtverhalten nach meinem Ermessen keinen Zweifel darüber walten lässt, dass die durch die Luft bewirkte Bräunung von Thalliumoxyd herrühre. Da nun der gewöhnliche Sauerstoff das Thalliumoxydul nicht in Oxyd überzuführen vermag, so muss irgend ein anderes, oxydirendes Agens in der Atmosphäre vorhanden sein, durch welches diese Wirkung hervorgebracht wird und da erwähntermassen die beiden Vorgänge: Ausscheidung von Jod aus dem Jodkalium und Ueberführung des Thalliumoxyduls in das braune Oxyd miteinander Hand

in Hand gehen, so ist mehr als nur wahrscheinlich, dass die beiden erwähnten Wirkungen auch durch die gleiche Ursache hervorgebracht werden.

In Betracht nun, dass die Untersalpetersäure das Thalliumoxydul nicht in das Oxyd zu verwandeln vermag, so wird auch die Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers d. h. die Jodausscheidung nicht durch die genannte Säure bewirkt werden, weshalb als mögliche Ursache der fraglichen Wirkungen nur noch das Chlor und das Brom übrig bleiben, welche Substanzen bekanntlich das Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und das TlO-haltige zu bräunen vermögen.

Abgesehen davon, dass sich nicht einsehen lässt, wie freies Chlor oder Brom, welche Körper auf der Erde niemals anders als im gebundenen Zustand angetroffen werden, in die atmosphärische Luft gelangen sollte, so liegt meines Wissens auch keine einzige Thatsache vor, die nur entfernt auf die Anwesenheit der genannten Materien in der Atmosphäre hindeutete, weshalb auch noch Niemand im Ernst eine solche Vermuthung ausgesprochen haben dürfte. Es wird daher auch kaum einen Chemiker geben, der die in der freien Luft erfolgende Färbung der besprochenen Reagenspapiere als Beweis dafür geltend zu machen suchte, dass freies Chlor oder Brom einen regelmässigen Bestandtheil der Atmosphäre bilde.

Wüsste man auch noch Nichts von der Zustandsveränderung, welche der gewöhnliche Sauerstoff durch elektrische Entladungen erleidet, wäre überhaupt das Ozon noch eine völlig unbekannte Sache, so würde man doch die durch die Luft auf das Jodkalium und Thalliumoxydul hervorgebrachten Oxydationswirkungen viel eher einem noch unbekannten, der Atmosphäre beigemengten sauerstoffhaltigen Agens als freiem Chlor oder Brom zuzuschreiben geneigt sein.

In dieser Unwissenheit befinden wir uns aber heute nicht mehr, da wohl bekannt ist, dass die chemische Wirksamkeit des gewöhnlichen Sauerstoffs, ohne dass demselben etwas Stoffliches gegeben oder entzogen zu werden brauchte, durch Elektrisiren und andere Mittel so gesteigert werden kann, dass er schon in der Kälte nicht nur das Jodkalium unter

Ausscheidung von Jod zerlegen und das Thalliumoxydul in Oxyd überzuführen, sondern auch noch viele andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, welche der gewöhnliche Sauerstoff als solcher nicht verursachen kann.

Dieser so oder anders thätig gewordene Sauerstoff ist nun eben Das, was ich seines Geruches halber Ozon genannt habe und wer nun nicht in Abrede stellt, dass der gewöhnliche Sauerstoff unter elektrischem Einfluss ozonisirt werde und wer ferner zugiebt, dass in der O-haltigen Atmosphäre fortwährend elektrische Entladungen stattfinden, der sollte, wie ich meine, auch zugestehen müssen, dass in dieser Atmosphäre ohne Unterlass Ozon auftrete, selbstverständlich mit allen Eigenschaften begabt, welche dem künstlich erzeugten Ozon zukommen, folglich auch mit dem Vermögen, Jod aus dem Jodkalium abzuscheiden und das Thalliumoxydul in Oxyd zu verwandeln.

Unter solchen thatsächlichen Umständen hiesse es nach meinem Dafürhalten Nächstliegendes aus weitester Ferne herholen, wollte man die erwähnten Oxydationserscheinungen von der Anwesenheit freien Chlors oder Broms in der atmosphärischen Luft herleiten. Wer freilich zureichende Gründe zu haben glaubt, die Existenz des Ozons und Alles, was damit zusammenhängt, in Abrede zu stellen, der mag immerhin die genannten Salzbildner frei in der Atmosphäre sich befinden lassen und Unwahrscheinlichstes für das Wahrscheinlichste halten.

Was mich betrifft, so betrachte ich das beständige Vorhandensein kleiner Mengen ozonisirten Sauerstoffs in der Luft nicht nur als eine aus theoretischen Gründen mit Nothwendigkeit folgende — sondern auch als eine solche Thatsache, welche durch Versuche eben so sicher ermittelt ist, als z. B. der Kohlensäure- und Wassergehalt der Atmosphäre.

Wenn aber das Ozon ein regelmässiger Bestandtheil dieser Atmosphäre ist, so muss dasselbe auch seines eminent oxydirenden Vermögens halber zunächst auf alle von der Oberfläche der Erde aus in die Luft tretenden gas- oder dampfförmigen Substanzen oxydirbarer Art chemisch verändernd einwirken. Bekannt ist nun, dass während der Fäulniss

organischer, namentlich stickstoffhaltiger Materien, übelriechende Stoffe in die Luft gehen, deren chemische Natur wir zwar noch wenig kennen, von denen wir aber doch wissen, dass sie durch kräftig oxydirende Agentien: Permanganate, Hypochlorite u. s. w. sofort zerstört werden. Nach meinen Versuchen kommt in einem hohen Grade diese Wirksamkeit auch dem künstlich erzeugten Ozon zu, weshalb ich dem atmosphärischen schon längst die Rolle beimesse, die erwähnten miasmatischen Materien in der Luft zu zerstören.

In wie weit die gasförmigen Erzeugnisse der Fäulniss organischer Substanzen nachtheilig auf die Gesundheit einwirken, darüber wissen wir mit Sicherheit noch sehr wenig zu sagen, als gewiss darf aber jedenfalls gelten, dass die reine Luft zum Athmen besser tauge, als eine mit den besagten Miasmen beladene Atmosphäre, weshalb man wohl annehmen darf, dass das atmosphärische Ozon schon in dieser Beziehung zur Reinhaltung der Luft diene.

Möglicher Weise könnten aber auch durch das gleiche Ozon kleine in der Atmosphäre schwebende Organismen ihres oxydirbaren Materiales halber zerstört werden, was um so leichter geschehen dürfte, als nach meinen Versuchen schon verhältnissmässig grosse Thiere wie z. B. Mäuse durch winzige Mengen eingeathmeten Ozons getödtet werden. Da in neuerer Zeit die Ansicht Raum zu gewinnen scheint, dass die Ursache mancher Krankheiten in kleinen Organismen zu suchen sei und die Letzteren auch durch das Vehikel der eingeathmeten Luft in den Körper eingeführt werden könnten, so würde unter Voraussetzung der Richtigkeit dieser Vermuthung es sicherlich nicht ganz gleichgültig sein, ob die Atmosphäre bald ärmer bald reicher an Ozon wäre, weil im letzteren Falle es sich denken liesse, dass die irgendwie in die Luft geführten krankmachenden Organismen eher als im ersteren Falle getödtet werden könnten *). Es dürfte daher das atmosphärische

*) Einer meiner früheren Zuhörer Herr Scharr aus Bern theilte mir unlängst die für mich nicht uninteressante Notiz mit, dass nach seinen Beobachtungen die Infusorien selbst durch sehr stark verdünnte wässerige Lösungen ozonidischer Substanzen, z. B. der übermangan- und unterchlorigsauren Salze augenblicklich getödtet würden und zwar,

Ozon auch in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit der Physiologen und Aerzte verdienen.

Eben so liegt es nicht ausserhalb des Bereiches der Wahrscheinlichkeit, dass das atmosphärische Ozon auf den thierischen — namentlich menschlichen Organismus gewisse physiologische Wirkungen unmittelbar hervorbrächte, falls dasselbe verhältnissmässig reichlich in der Luft vorhanden wäre; denn wenn erfahrungsgemäss durch das Einathmen an und für sich sehr kleiner Mengen künstlich erzeugten Ozons die Schleimhäute gereizt und entzündet werden, so könnte auch die längere Zeit eingeathmete ozonreiche Luft die gleiche Wirkung hervorbringen, welche Vermuthung ich schon vor Jahren ausgesprochen habe.

Noch liessen sich andere als die erwähnten Beziehungen des atmosphärischen Ozons zum thierischen Organismus denken, über welche Möglichkeiten ich mich als Laie jedoch nicht weiter äussern will, es den Männern vom Fach überlassend, diese muthmasslichen Verhältnisse als wirklich bestehende zu ermitteln; denn bei der Abfassung der voranstehenden Abhandlung war es mir hauptsächlich darum zu thun, durch die Darlegung einfacher thatsächlicher Gründe die Aerzte und Physiologen zu überzeugen, dass es wirklich ein atmosphärisches Ozon gebe und die darüber geäusserten Zweifel völlig unbegründet seien.

Um schliesslich noch einmal auf die verschiedenen Grade der Empfindlichkeit beider besprochener Reagenspapiere gegen das Ozon zurückzukommen, bemerke ich zunächst, dass in dieser Beziehung das mit Jodkalium und Stärkekleister behaftete Papier das thalliumoxydulhaltige bei Weitem übertrifft und desshalb das Erstere dem Letzteren unbedingt vor-

wie der Beobachter dieser Thatsache wohl mit Recht vermuthet, in Folge der oxydirenden Einwirkung des in den genannten Verbindungen enthaltenen thätigen Sauerstoffes auf das albuminöse Material dieser Thierchen. Ich selbst habe über die erwähnte Wirkungsweise der besagten Ozonide noch keine Versuche angestellt, eben so wenig als über das Verhalten des freien Ozons zu den genannten Organismen, obwohl sie verdienten die Einen wiederholt, die Andern ausgeführt zu werden.

zuziehen ist, wenn noch sehr kleine Mengen Ozon nachgewiesen werden sollen.

Nach meinen früheren Versuchen zeigt atmosphärische Luft, etwa ein Halbmilliontel ozonisirten Sauerstoffs enthaltend, eben noch einen wahrnehmbaren Geruch und werden in dieselbe eingeführte feuchte Streifen Jodkaliumstärkepapier im Laufe einiger Minuten deutlichst gebläuet, während in der gleichen Luft TlO-haltiges Papier viel länger verweilen muss, um noch wahrnehmbar gebräunt zu werden. Da die atmosphärische Luft, auch wenn sie das ihr ausgesetzte jodkaliumhaltige Stärkepapier schon in wenigen Stunden zu bläuen vermag, für die Nase noch völlig geruchlos ist, so kann selbstverständlich dieselbe nicht einmal ein Halbmilliontel Ozon enthalten, woraus folgt, dass das Thalliumpapier dieser Luft viel länger ausgesetzt sein muss, bis es anfängt bräunlich zu erscheinen, als das erst genannte Reagenspapier, bis es sichtlich gebläuet ist.

Meinen Beobachtungen gemäss zeigt sich bisweilen und namentlich bei starken Schneefällen die atmosphärische Luft so ozonreich, dass das ihr nur eine halbe Stunde ausgesetzte Jodkaliumpapier beim Befeuchten mit Wasser schon tiefblau erscheint. Einen solchen Schneefall (anderwärts von Blitz und Donner begleitet) und ozonreiche Atmosphäre hatten wir am 6. Januar dieses Jahres in Basel, an welchem Tage die der Einwirkung der freien Luft ausgesetzten Thalliumpapierstreifen nach sechs Stunden zwar eine noch sehr schwache, doch aber schon deutliche Bräunung zeigten und beim Benetzen mit Guajaktinctur ziemlich stark sich bläueten, zum Beweis, dass sie Thalliumoxyd enthielten. Es ist diess die rascheste Bräunung des besagten Reagenspapieres, welche ich bis jetzt noch beobachtet habe, denn unter den gewöhnlichern meteorologischen Umständen muss das Papier 24 Stunden und sehr häufig noch viel länger der freien Luft ausgesetzt bleiben, bevor an ihm eine Bräunung sich wahrnehmen lässt. Ich will jedoch nicht unerwähnt lassen, dass das der Luft ausgesetzte Thalliumpapier für das Auge noch völlig weiss erscheinen und doch schon so viel Thalliumoxyd enthalten kann, um sich beim Benetzen mit Guajaktinctur deut-

lichst zu bläuen, wesshalb bei Anwendung dieses Mittels die Einwirkung des atmosphärischen Ozons auf das Thalliumpapier noch vor dessen sichtlicher Bräunung sich erkennen lässt.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt, dass die Empfindlichkeit des letztgenannten Reagenspapieres ungleich geringer*) als diejenige des Jodkaliumpapieres ist, wesshalb das Letztere als ozonoskopisches Mittel auch entschieden den Vorzug vor dem Thalliumpapier verdient, namentlich wenn es sich darum handelt, die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft darzuthun und zwar darf dasselbe zu diesem Zwecke um so eher angewendet werden, als man der oben angeführten Gründe halber mit voller Sicherheit annehmen kann, dass die in der freien Luft stattfindende Bläunng des fraglichen Reagenspapieres mit Untersalpetersäure u. s. w. nichts zu thun habe und allein durch atmosphärisches Ozon verursacht werde.

Aus mehr als einem Grunde wäre es sicherlich äusserst wünschenswerth ein Mittel zu besitzen, mit Hülfe dessen die Menge des jeweiligen Ozongehaltes der atmosphärischen Luft sicher und bequem bestimmt werden könnte; aber eine solche Forderung lässt sich leichter stellen als erfüllen, wovon der Grund ganz einfach in den äusserst geringen Mengen Ozon liegt, welche selbst in der reichlichst damit geschwängerten Atmosphäre sich vorfinden und die wohl selten ein Milliontel derselben betragen dürften. Sollte späterhin ein solches analytisches Verfahren aufgefunden werden, so wird es kaum ein anderes als ein volumetrisches sein können, zu welchem vor Allem eine ozongierige Materie erforderlich ist, die durch ihre Oxydation entweder ge- oder entfärbt wird. Bis wir eine solche Methode besitzen, werden wir uns daher wohl mit dem Jodkaliumstärkepapier als Ozonoskop begnügen müssen,

*) Es dürfte hier noch die Bemerkung am Platze sein, dass das TlO-haltige Papier gegen atmosphärisches Ozon merklich empfindlicher sein würde, wenn die Kohlensäure der Luft das im Papier enthaltene Thalliumoxydul nicht in Carbonat verwandelte, welches erwähntermaassen durch das Ozon langsamer als die freie Basis zu TlO_3 oxydirt wird.

das uns wenigstens im Allgemeinen von dem jeweiligen Mehr- oder Mindergehalt der Atmosphäre an Ozon Kunde zu geben vermag.

XLVII.

Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Von

Fritzsche.

(Im Ausz. a. d. Bullet. de l'acad. d. St. Pétersbourg t. XI.)

Obgleich in den Handbüchern mehrere feste Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers aufgeführt sind, so besitzen wir doch noch von keinem derselben eine den Anforderungen der Wissenschaft genügende Aufzählung solcher Eigenschaften, welche für ihn allein charakteristisch sind; in der Auffindung solcher Charaktere aber, und in der Darstellung der Körper in reinem Zustande liegt die ganze Schwierigkeit ihrer Untersuchung. Diese Schwierigkeit hat schon Laurent kennen gelernt, als er im Jahre 1837 unter dem Namen *Pyren* einen neuen Kohlenwasserstoff beschrieb, und in dieser Schwierigkeit liegt der Grund davon, dass wir seit Laurent in der Kenntniss dieser Körper, welche in den Leuchtgasfabriken täglich in grossen Mengen erzeugt werden, fast keine Fortschritte gemacht haben. Einen Beweis, wie schwierig die Aufgabe ist, hat noch im Jahre 1862 Professor Anderson in Glasgow durch seine Abhandlung über das Anthracen geliefert, indem die von ihm gegebene Charakteristik dieses Körpers durchaus nicht als genügend anerkannt werden kann, und keine hinreichenden Beweise für die Reinheit des von ihm untersuchten Körpers beigebracht sind. Auch dass Anderson den Körper $C_{28}H_{10}$ für das Anthracen von Dumas und Laurent erklärt, erscheint nicht hinreichend gerechtfertigt, denn für dieses letztere wird von den Entdeckern der Schmelzpunkt zu + 180° C. angegeben, während der Körper $C_{28}H_{10}$ nach Anderson bei + 213° C. (416° Fahr.)

und nach meiner fünf Jahre früher gemachten Angabe ungefähr bei + 210° C. schmilzt. Es drängt sich daher unwillkürlich die Frage auf, warum Anderson nicht nach einem anderen, jenen niedrigeren Schmelzpunkt zeigenden Körper gesucht und für diesen den Namen Anthracen reservirt hat, denn dass der Körper $C_{28}H_{10}$ von anderen, einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzenden begleitet ist, davon überzeugt man sich beim Arbeiten mit diesen Körpern sehr bald. Als ich bereits im Jahre 1857 die Formel $C_{28}H_{10}$ für den von Anderson später Anthracen genannten Körper aus seiner Verbindung mit Pikrinsäure ableitete und feststellte, habe ich ihn absichtlich mit keinem Namen belegt, weil ich damals schon der noch heute gehegten Meinung war, dass, bevor man an die Nomenclatur dieser Körper gehen könne, man sie erst alle genau kennen gelernt haben müsse, und dass die mangelhafte Beschreibung eines derselben ohne vergleichende Zusammenstellung seiner Charaktere mit denen anderer ihm nahestehender Körper unsere Kenntniss wenig oder gar nicht fördere. Ich habe auch 1858 bei meinem flüchtigen Besuche in Glasgow weder den von mir beschriebenen Körper, noch den von Anderson dargestellten für identisch mit dem Anthracen von Dumas und Laurent erklärt; von der Identität unserer Körper mit diesem letzteren war damals überhaupt nicht die Rede und ich constatirte nur in Anderson's Laboratorium die Verbindbarkeit seines Körpers mit Pikrinsäure, ohne daraus auf seine Identität mit dem in meiner analysirten Verbindung enthaltenen Körper $C_{28}H_{10}$ einen Schluss zu ziehen.

Der Körper $C_{28}H_{10}$ ist der am leichtesten rein zu erhaltende Bestandtheil der festen Masse, welche das Material zu meinen Untersuchungen bildete, und seine Darstellung in vollkommen reinem Zustande ist mir vollständig gelungen. Von ihm kann ich daher schon jetzt eine genaue Charakteristik geben, und wenn ich ihr auch noch keine erschöpfende Vergleichung mit den ihn begleitenden Körpern an die Seite stellen kann, so bin ich doch wenigstens im Stande, für diese eine oder die andere charakteristische Reaction anzugeben, welche ihre Unterscheidung untereinander möglich macht.

Der Körper $C_{28}H_{10}$ krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln gewöhnlich in dünnen Blättern, welche aber niemals gewunden sind, sondern vielmehr stets eine bestimmte Krystallform haben. Am schönsten und leichtesten kann man diese Form erkennen, wenn man eine kleine Menge des Körpers auf einer Glasplatte mit einem oder einigen Tropfen Aether übergiesst; es bleibt dann beim Verdunsten des Aethers ein Fleck auf der Glasplatte zurück, welcher dem unbewaffneten Auge durchsichtig erscheint, durch das Mikroskop betrachtet aber sich vollkommen krystallinisch erweist und namentlich an den Rändern gutausgebildete sechsseitige Tafeln erkennen lässt. Die Durchsichtigkeit dieses Fleckes und seine krystallinische Beschaffenheit sind ein Hauptunterscheidungszeichen unseres Körpers von einem anderen ihm nahestehenden, welcher leichtlöslicher in Aether ist und bei gleicher Behandlung einen weniger durchsichtigen, nicht krystallinischen Wulst am Rande bildet. Gemenge der beiden Körper, welche in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren, geben einen weissen, vollkommen undurchsichtigen Wulst am Rande, und der Körper $C_{28}H_{10}$ ist daher nur dann als rein zu betrachten, wenn er das beschriebene Verhalten deutlich zeigt.

Beim Erkalten alkoholischer Lösungen scheidet sich der reine Körper $C_{28}H_{10}$ immer in flachen, blattartigen Tafeln aus, welche gewöhnlich eine deutliche Krystallform zeigen, und zwar entweder sechsseitige oder auch vierseitige rhombische Tafeln bilden, welche sich an die Wände des Gefässes ansetzen; der andere Körper dagegen scheidet sich in gewundenen, in der Flüssigkeit schwebenden und sie als sehr voluminöses Haufwerk fast ganz erfüllenden Blättern aus, welche beim Sammeln auf einem Filter sehr zusammensinken und eine lose zusammenhängende Masse bilden. Gemenge der beiden Körper zeigen immer dieses letztere Verhalten und schon bei der Betrachtung durch die Loupe erkennt man gewöhnlich, dass die in der Flüssigkeit schwimmenden Blätter keine gleichförmige Beschaffenheit besitzen, sondern dass auf grösseren, gewundenen, dünnen durchsichtigen Blättern Gruppen von kleinen, weniger durchsichtigen Krystallen aufsitzen. Durch das Mikroskop betrachtet, findet man oft die

grossen Blätter sehr zierlich fransenartig mit solchen kleinen Krystallen garnirt.

Ist der Körper $C_{28}H_{10}$ noch durch kleine Mengen von Chrysogen gelbgefärbt, was seiner Krystallisationsfähigkeit keinen Eintrag thut, so kann man ihn durch langsames Erkalten grosser Mengen alkoholischer Lösungen in bestimmbaren Krystallen erhalten, welche dem monoklinoëdrischen System angehören.

Grössere Krystalle des Körpers $C_{28}H_{10}$ erhielt ich auch zuweilen beim allmählichen, freiwilligen Verdampfen seiner Lösung in Steinkohlenöl in Gefässen mit hohen Wänden, allein dann waren die Flächen und Kanten gewöhnlich abgerundet und die Krystalle hatten eine mehr oder weniger linsenartige Form, welche sie zu Messungen nicht geeignet machte.

Der Körper $C_{28}H_{10}$ ist zwar in reinem Zustande vollkommen farblos, zeigt aber ein ausgezeichnetes Farbenspiel. Um die ihm gewöhnlich hartnäckig anhängende, von einem Chrysogengehalte herrührende, gelbe oder gelbliche Färbung zu entfernen, löst man ihn am besten in Steinkohlenöl auf, und setzt die heisse Lösung dem directen Sonnenlichte aus, wodurch sie je nach der Intensität des letzteren mehr oder weniger schnell gebleicht wird. Beim Erkalten solcher Lösungen scheidet sich nun der reine Körper in grossen Blättern ab, welche im reflectirten Lichte eine prachtvoll violettblaue Färbung, im durchfallenden Lichte dagegen eine schwach gelbliche Färbung zeigen. Besonders schön sieht man diese blaue Farbenerscheinung, wenn man die Blätter in einem Kolben mit nur wenig Steinkohlenöl übergiesst und darauf durch Umschütteln an den Wänden des Kolbens vertheilt; auch wenn man auf den Wänden eines Gefässes eine dünne Schicht des Körpers durch Ausbreiten geringer Mengen von Lösungen des Körpers in Aether bildet, zeigt die ganze Fläche diese Farbenerscheinung, und auch an trockenen Krystallen ist sie, obgleich in geringerem Grade, zu bemerken. Sie ist jedoch nicht nur diesem Körper allein eigenthümlich, sondern findet sich auch noch bei anderen festen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers.

Gegen das Licht zeigt der Körper $C_{28}H_{10}$ ein sehr merkwürdiges Verhalten. Setzt man eine in der Kälte gesättigte Lösung desselben dem directen Sonnenlichte aus, so beginnt in derselben sehr bald die Ausscheidung von mikroskopischen Krystallen, deren Form je nach dem Lösungsmittel verschieden erscheint. Aus der Lösung in Steinkohlenöl erhält man sechsseitige Tafeln, bei denen zwei Seitenkanten eine viel grössere Ausdehnung besitzen, so dass die Krystalle als flache Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung erscheinen; aus alkoholischer Lösung aber scheiden sich stets blattartige, vierseitige rhombische Tafeln aus, auf denen gewöhnlich gut ausgebildete kleinere kompacte Krystalle aufsitzen. Beide Arten von Krystallen haben unter sich gleiche, aber ganz andere Eigenschaften als der Körper, aus dem sie entstanden sind. Sie sind fast unlöslich in allen Lösungsmitteln und verhalten sich gänzlich indifferent. Schmilzt man sie jedoch, wozu eine höhere Temperatur erfordert wird, als der Schmelzpunkt des Körpers $C_{28}H_{10}$, so verwandeln sie sich wiederum vollständig in diesen Körper. Aber auch diese Eigenschaft kommt dem Körper $C_{28}H_{10}$ nicht allein zu, sondern der schon erwähnte, ihm nahestehende Körper zeigt ein ganz ähnliches Verhalten, nur scheidet sich bei ihm der Parakörper bei seiner Bildung nicht in deutlichen Krystallen aus, sondern bildet verworrene, blattartige Massen, welche die der Sonne zugekehrte Seite des Gefässes mit einer opaken Kruste bedecken. Zwar setzen sich auch die Krystalle des ersteren Parakörpers vorzugsweise an die Wände des Gefässes an, allein durch ihre schon durch die Loupe deutlich erkennbare Krystallisation gewinnt das Ganze ein anderes Ansehen. Man kann jedoch auch den zweiten Parakörper in deutlich ausgebildeten, freilich nur höchst kleinen, mikroskopischen Krystallen erhalten, wenn man ihn mit starkem Alkohol kocht und die kochendfiltrirte Lösung langsam erkalten lässt, wobei er sich in flitterartigen, aus vierseitigen rhombischen Blättchen bestehenden Krystallen, freilich nur in sehr geringer Menge, ausscheidet.

Für die Darstellung des Körpers $C_{28}H_{10}$ in reinem Zustande kann ich bis jetzt nur ein Verfahren angeben, welches

darin besteht, das Rohproduct in Steinkohlenöl zu lösen und das, was sich dabei zuerst ausscheidet, immer wieder von Neuem aufzulösen, bis man endlich die oben angeführten Krystallisationserscheinungen erhält. Dabei muss man, nachdem das Sonnenlicht einmal die gelbe Farbe gebleicht hat, eine weitere Aussetzung der Lösungen an dasselbe vermeiden, weil man sonst immer eine Einmengung des Parakörpers erhält. Bei diesem Verfahren scheidet sich immer zuerst ein schwerer schmelzbares Produkt aus, während leichter schmelzbare Körper in der Lösung zurückbleiben, aus welcher man durch theilweise Abdestillation des Lösungsmittels nach und nach Körper von verschiedenen Schmelzpunkten erhält. Zuletzt wird man gut thun, den Körper $C_{28}H_{10}$ noch mit einer Lösung von Pikrinsäure in Alkohol auszukochen, um eine mögliche Beimengung eines Körpers von noch viel höherem Schmelzpunkte zu entfernen, welcher in einer solchen Lösung sehr viel löslicher ist und dessen Verbindung mit Pikrinsäure schon durch Hülfe von Alkohol erhalten werden kann, während bei dem Körper $C_{28}H_{10}$ diess nur durch Steinkohlenöl gelingt.

Den Schmelzpunkt des reinen Körpers $C_{28}H_{10}$ habe ich nie höher als + 207° C. gefunden, doch kann ich diese Zahl nicht als eine absolute, sondern nur als eine relative bezeichnen. Alle Bestimmungen von Schmelzpunkten habe ich, wegen der Schwierigkeit, für so schwerschmelzbare Körper überhaupt absolute Zahlen zu finden, so ausgeführt, dass in einer Probirröhre soviel des zu untersuchenden Körpers geschmolzen wurde, dass er eine ungefähr einen Zoll hohe Schicht bildete, und an einem von Geissler in Bonn angefertigten Thermometer der Punkt beobachtet wurde, bei welchem das Quecksilber während der Erstarrung einige Zeit verweilte.

Von ganz besonderem Interesse ist das Verhalten des Körpers $C_{28}H_{10}$ gegen Salpetersäure. Da mir vorläufige Versuche gezeigt hatten, wie unvortheilhaft es sei, den Körper direct mit Salpetersäure zu übergiessen, und damit, wie es Anderson gethan hat, tagelang zu kochen, und da mir das Mikroskop zeigte, wie eingreifend Salpetersäure schon kalt

auf unsern Körper einwirkt, indem dabei verschiedenartige Producte auftreten, so suchte ich nach einem Verdünnungsmittel für die Salpetersäure, welches zugleich als Auflösungsmittel des Kohlenwasserstoffs dienen könne, und habe ein solches in der krystallisirenden Essigsäure gefunden. Rührt man den zu Pulver zerriebenen Körper mit Essigsäure zu einem dünnen Breie an und setzt nun tropfenweise Salpetersäure, z. B. von 1,4 sp. G. hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit unter Auflösung des Kohlenwasserstoffs bald gelb, und wenn man alle Erhitzung vermeidet, so löst sich allmählich alles ohne alle Entwickelung rother Dämpfe zu einer tiefgelben, klaren Flüssigkeit auf, welche höchstens durch etwas ungelöst bleibenden Parakörper getrübt ist, von dem sie durch Filtriren befreit werden kann. Durch Wasser wird aus dieser Flüssigkeit ein gelber, harzartiger Körper gefällt, über den ich in der Folge weiteres zu berichten mir vorbehalte. Ueberlässt man die gelbe Auflösung der Ruhe, so stellt sich nach einiger Zeit eine ganz allmähliche Gasentwicklung ein und es beginnt eine Ausscheidung fester, krystallinischer Producte, welche entweder nach und nach die ganze Wand des Gefässes mit einer dicken, harten Kruste bedecken, oder auch in der Flüssigkeit schwebende krystallinische Gebilde darstellen. Diese Ausscheidungen enthalten verschiedene Producte, auf welche ich später zurückzukommen mir vorbehalte.

Erhitzt man die gelbe Auflösung, so beginnt schon bei + 50 bis 60° C. eine Entwickelung rother Dämpfe und es findet bald eine Ausscheidung krystallinischer Producte statt; je nachdem man nun längere oder kürzere Zeit, und stärker oder weniger stark erhitzt, erhält man verschiedenartige Producte, von welchen ich hier die drei wichtigsten anführen will.

1) Ein farbloser, in mehr als eine Linie grossen schön ausgebildeten Krystallen auftretender Körper, dessen Krystallform bereits von Hrn. v. Kokscharoff als dem monoklinoëdrischen Systeme angehörig erkannt und genau bestimmt worden ist. Er ist in Alkohol und Benzol ohne Zersetzung löslich, und kann namentlich aus letzterem durch Umkrystallisiren in grossen Krystallen erhalten werden; bei anhaltendem Kochen mit Essigsäure aber entwickeln sich rothe

Dämpfe und eine eingreifende Zersetzung findet statt. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Basen wird ein gelber, nadelförmiger Körper gefällt, welcher mit Pikrinsäure eine Verbindung eingeht; es wird dabei kein andres Product gebildet, da man aber von dem nadelförmigen Körper sehr viel weniger erhält, als man Substanz angewendet hat, so ist er wahrscheinlich durch einfache Wegnahme einer Oxydationsstufe des Stickstoffs aus ihr entstanden.

2) Ein in grossen, farblosen Prismen krystallisirender Körper, welcher sich vorzüglich dadurch auszeichnet, dass seine alkoholische Lösung durch Alkalien eine tief orangerothe Farbe annimmt, welche durch die Bildung einer Säure bedingt wird, deren Kaliumsalz in tief orangerothen Nadeln krystallisirt. Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung des Körpers in Benzol, so bildet sich ein copiöser, dunkelrother, amorpher Niederschlag.

3) Ein Körper, welcher sich in geringer Menge in den Krystallisationen vorfindet, welche bei gewöhnlicher Temperatur aus der gelben Lösung sich absetzen, aber auch beim Erhitzen und Kochen dieser Lösung sich bildet. Ihm kommt die ausgezeichnete und höchst bemerkenswerthe Eigenschaft zu, sowohl mit fast allen festen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers als auch mit dem Reten und Idrialin höchst charakteristische Verbindungen einzugehen. Leider ist es mir bis jetzt weder gelungen diesen Körper in vollkommen reinem Zustande, noch auch grössere, zur Untersuchung hinreichende Mengen davon zu erhalten, und ich muss mich daher auf die Aufzählung seiner Reactionen beschränken, welche für die festen Kohlenwasserstoffe eben so charakteristisch sind, wie die des Schwefelwasserstoffs für die Metalle.

Der sich im Allgemeinen sehr indifferent verhaltende Körper ist eine in allen Lösungsmitteln schwerlösliche, zwar krystallinische, aber bis jetzt nur in undeutlichen mikroskopischen Krystallen erhaltene Substanz von bräunlicher Farbe. Das beste Lösungsmittel ist Benzol, und diese Lösung, welche das unschätzbare Reactif für die festen Kohlenwasserstoffe bildet, wird durch Alkohol fast vollständig gefällt, indem sich der Körper gewöhnlich in bogenförmig gekrümmten bandar-

tigen Blättern ausscheidet. Durch ihn ist die Existenz mehrerer neuer Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer ausser Zweifel gesetzt, wie diess aus den hier nachfolgenden Reactionen erhellt, auf welche sich aber fast alles beschränkt, was ich bis jetzt über diese Körper mittheilen kann.

Mit dem Körper $C_{28}H_{10}$ bildet das neue Nitroproduct, wie ich den fraglichen Körper vorläufig bezeichnen will, eine prachtvoll violettrothe Verbindung, welche in grossen, rhombischen Blättern krystallisirt. Bei den kleinen, mir zu Gebote stehenden Quantitäten des neuen Nitroproductes habe ich die Reactionen meist unter dem Mikroskope vorgenommen, und kann die Anwendung dieses Instruments bei allen chemischen Arbeiten überhaupt nicht genug empfehlen. Bringt man einen Tropfen der Lösung des neuen Nitroproductes zu auf einer Glasplatte befindlichen Krystallen des Körpers $C_{28}H_{10}$, so sieht man unter dem Mikroskope sehr bald die Bildung prachtvoller violetter Rhomben vor sich gehen, welche da sie etwas löslich sind, gewöhnlich am Rande der Flüssigkeit zu entstehen beginnen. Durch Erhitzen dieser Verbindung bis + 170 — 180° C. kann man den Körper $C_{28}H_{10}$ verflüchtigen, und das neue Nitroproduct wiedererhalten. Auch beim Auflösen, namentlich in unzureichenden Mengen von Benzol, zersetzt sich die Verbindung gewöhnlich und es krystallisirt dann zuerst das neue Nitroproduct und erst später auch unzersetzte Verbindung. Endlich kann man auch das Nitroproduct aus der Verbindung durch Behandeln derselben mit einem Gemisch von Essig- und Salpetersäure wieder gewinnen, welche den Kohlenwasserstoff auflöst, ohne das Nitroproduct anzugreifen.

Mit dem mir noch nicht in vollkommen reinem Zustande bekannten Körper, welcher dem Körper $C_{28}H_{10}$ sehr nahesteht, sich aber durch einen bedeutend niedrigern Schmelzpunkt (+ 190 — 195°) wesentlich unterscheidet, giebt das neue Nitroproduct eine viel dunklere, mehr rothbraune Verbindung, welche ich aus verschiedenen, für mehr oder weniger rein gehaltenen Mengen bald als nadelförmige Prismen, bald als kleine, unter dem Mikroskope rothblau erscheinende, rhombische Tafeln, oder auch aus heissen Lösungen in längeren,

flachen Prismen erhalten habe. Die Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs mit dem Nitroproducte muss im Allgemeinen bedeutend schwerer löslich sein, als die des Körpers $C_{28}H_{10}$; da ich aber trotz jahrelanger Bemühungen noch nicht dahin gekommen bin, einen Körper darstellen zu können, von dem ich die Ueberzeugung gehabt hätte, dass er vollkommen frei von dem Körper $C_{28}H_{10}$ sei, so kann ich keine genaueren Angaben machen.

Mit einem dritten Körper, dessen isolirte Darstellung in reinem Zustande mir ebenfalls noch nicht gelungen ist, giebt das neue Nitroproduct eine dunkel grasgrüne Verbindung, durch welche ich bis jetzt nur allein die Existenz dieses Körpers dargethan habe.

Ein vierter Körper giebt mit dem neuen Nitroproducte eine orangefarbene, sehr unlösliche Verbindung, welche beim Fällen aus kalten Lösungen gewöhnlich eine zimmtbraune oder ziegelrothe Farbe zeigt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol kann diese Verbindung in schönen, nadelförmigen Prismen erhalten werden, an denen die orangenrothe Farbe deutlich hervortritt. Der in ihr enthaltene Kohlenwasserstoff zeichnet sich dadurch aus, dass er in concentrirter Schwefelsäure sogar bei einiger Erhitzung vollkommen unlöslich ist.

Ausser diesen Körpern, von denen die drei letzten sämmtlich einen ungefähr bei + 190° C. liegenden Schmelzpunkt zu haben scheinen, kommt im Steinkohlentheere noch ein Körper von einem höheren, bei ungefähr + 235° C. liegenden Schmelzpunkte vor. Es ist diess derselbe, von dem ich bereits in meiner ersten Abhandlung über die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure angeführt habe, dass er bei der Analyse stets einen bedeutenden Verlust ergab, und also wahrscheinlich nicht bloss aus Kohlen- und Wasserstoff besteht. Er zeichnet sich schon dadurch von den vorhergehenden aus, dass seine Pikrinsäureverbindung durch Hilfe von Alkohol erhalten werden kann. Ferner färbt er sich durch Salpetersäure, wenn auch nur vorübergehend, dunkelgrün, was man am besten sieht, wenn man einen Tropfen seiner ätherischen Lösung auf einer Glasplatte verdunsten lässt, und nun auf den zurückgebliebenen Fleck einen da-

neben gebrachten Tropfen starker Salpetersäure fliessen lässt. Endlich giebt dieser Körper mit dem neuen Nitroproducte eine tiefschwarzblaue, in grossen rechtwinklig vierseitigen, tafelförmigen Blättern krystallisirende Verbindung.

Verbindungen mit dem neuen Nitroproducte geben ferner das Chrysen, und ein dasselbe begleitender farbloser, sich durch grosse Unlöslichkeit auszeichnender Körper, der aber schwerlich als das Pyren von Laurent anerkannt werden kann. Beide Verbindungen sind hellbraun.

In dem Steinkohlentheer kommt ausser den bereits angeführten Körpern noch wenigstens ein fester Körper vor, dessen Schmelzpunkt dem Kochpunkte des Wassers nahe liegt und welcher ebenfalls mit dem neuen Nitroproducte eine gefärbte Verbindung bildet. Dagegen habe ich mich aber bis jetzt vergeblich bemüht, eine Verbindung des Naphthalins mit jenem Nitroproducte hervorzubringen. Während also das Naphthalin hier eine Ausnahme bildet, findet ein ähnliches Verhalten beim Chrysogen statt; dieses geht nämlich, wie ich schon früher angegeben habe, mit dem neuen Nitroproducte eine Verbindung ein, hat sich aber bis jetzt indifferent gegen Pikrinsäure erwiesen, mit welcher alle anderen hier angeführten Körper leicht sich verbinden.

XLVIII.

Ueber Para-Nitrotoluylsäure und deren Derivate.

Von

F. Beilstein und **U. Kreusler.**

(A. d. Bullet. de l'acad. d. St. Pétersbourg t. XI.)

Kocht man längere Zeit *Toluol* mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich bekanntlich die mit der Nitrobenzoësäure isomere *Para-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure)*. Letztere ist ein directes Oxydationsproduct des *Nitrotoluols**), und aus der Entstehung derselben ergiebt sich die interessante Thatsache, dass die Homologen des Benzols isomere Producte liefern, je

*) Vergl. W. Dammann, Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 335.

nachdem man sie erst nitrirt und dann oxydirt, oder umgekehrt erst oxydirt und dann nitrirt. Da beim Nitriren der Homologen des Benzols nur der Wasserstoff des aromatischen Kerns (des Benzolrestes) gegen die Nitrogruppe ausgetauscht wird, dieser Wasserstoff aber durch den successiven Eintritt von Methyl vermindert wird, so bietet die Oxydation der Nitroderivate der höheren Homologen des Benzols ein besonderes Interesse dar. Es leuchtet ein, dass je nachdem die Isomerie der entstehenden Oxydationsproducte verschwindet oder bestehen bleibt, wichtige Aufschlüsse gewonnen werden über die Natur des Wasserstoffs im Benzol und die Art seiner Vertretung durch die Nitrogruppe. Wie die folgenden Beobachtungen zeigen, weicht das Nitroxylol in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel nicht vom Nitrotoluol ab. Auch hier entsteht eine mit der Nitrotoluylsäure isomere *Para-Nitrotoluylsäure*, die in ihrem Verhalten eine grosse Analogie mit der Darstellung der homologen Para-Nitrobenzoësäure zeigt. Herr Dr. G. Deumelandt*) hat sich, auf unsere Veranlassung, zuerst mit der Darstellung der Para-Nitrotoluylsäure beschäftigt. Die Versuche wurden durch die frühe Abreise des Dr. Deumelandt unterbrochen. Seine Beobachtungen gaben uns indessen einige werthvolle Fingerzeige an die Hand, die uns um so wichtiger waren, als Herr Dr. Deumelandt so gefällig war, uns seine Präparate zur weiteren Untersuchung zu überlassen.

Es war im Voraus einzusehen, dass die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Xylol zu einer verwickelteren Reaction Veranlassung geben würde, als diess beim Tuluol der Fall ist. Da die Salpetersäure nicht bloss nitrirend, sondern auch oxydirend einwirkt, im Xylol aber *zweimal* Methyl in *Carboxyl* (CHO_2) übergeführt werden kann, so ist hiermit die Möglichkeit zur Entstehung von sechs verschiedenen Säuren gegeben. Einmal wirkt die Salpetersäure nur oxydirend ein und dann entstehen durch die successive Oxydation der beiden Methylgruppen 1) *Toluylsäure* und 2) *Terephtalsäure*. Die Toluylsäure wird aber durch die rauchende Salpetersäure

*) Vergl. dessen *Inaugural-Dissertation*. Göttingen, 1865. S. 21 u. 24.

leicht nitrirt und geht in 3) *Nitrotoluylsäure* über. Andererseits wirkt aber die rauchende Salpetersäure erst nitrirend und dann oxydirend ein, wodurch 4) *Para-Nitrotoluylsäure*, das Oxydationsproduct des Nitroxylols, entsteht. Da endlich Nitrotoluylsäure und Para-Nitrotoluylsäure noch einmal Methyl enthalten, so können aus diesen beiden Säuren durch eine weitere Oxydation 5) *Nitroterephtalsäure* und 6) *Para-Nitroterephtalsäure* entstehen, ganz wie Toluylsäure durch weitere Oxydation in Terephtalsäure übergeht. Es ist uns in der That gelungen, in dem Oxydationsproduct des Xylols durch rauchende Salpetersäure das Vorhandensein der vier erstgenannten Säuren nachzuweisen.

Kocht man Xylol 6—8 Stunden lang mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich eine ansehnliche Menge eines Säuregemisches. Die Einwirkung der Salpetersäure darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da die Menge der gebildeten Säuren hierdurch eher vermindert als vermehrt zu werden scheint. Man giesst die Flüssigkeit in Wasser, filtrirt die gefällte Säure ab und entzieht dem gebildeten Nitroxylol durch Schütteln mit Ammoniak alle noch darin gelöste Säure. Das erhaltene Säuregemisch wurde an Kalk gebunden und die Kalksalze der fractionirten Krystallisation unterworfen. Schon eine oberflächliche Untersuchung der verschiedenen Krystallisationen zeigte, dass man es mit mehreren Säuren zu thun hat. Eine Trennung derselben durch fractionirtes Krystallisiren der Kalksalze gelang nicht.

Wurde das rohe Säuregemisch mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, so lösten sich sämmtliche Nitro- als Amidosäuren auf und es blieb fast reine *Toluylsäure*, neben einer geringen Menge *Terephtalsäure* zurück. Eine annähernde Trennung des Säuregemisches wurde endlich durch Darstellung der Barytsalze ermöglicht. Die ersten Anschüsse der Barytsalze enthielten wesentlich *Nitrotoluylsäure*, hierauf folgte *Para-Nitrotoluylsäure, Toluylsäure* und geringe Menge *Terephtalsäure*. Die *Para-Nitrotoluylsäure* schien aber in dem Säuregemenge in relativ geringer Menge vorhanden zu sein, und wir waren daher genöthigt, uns nach einer zweckmässigeren Methode der Darstellung dieser Säuren umzusehen. Um von

vornherein die Bildung der oben erwähnten, theoretisch möglichen Säuren auszuschliessen, wählten wir die directe Oxydation des *Nitroxylols*. Um aber die Oxydation nicht auch auf die zweite Methylgruppe im Xylol auszudehen, begannen wir mit der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Nitroxylol.

Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, wirkte selbst nach dreitägigem Sieden nur äusserst wenig auf Nitroxylol ein. Nicht günstiger gestalteten sich die Verhältnisse, als wir rohe Salpetersäure mit Nitroxylol kochten. Letzteres ging dabei zum grossen Theil in Dinitroxylol über, aber die Ausbeute an Säure war eine sehr geringe. Es blieb uns daher nichts übrig, als Chromsäure auf Nitroxylol einwirken zu lassen, und hier führten die Versuche sehr bald zum gewünschten Ziele.

Schon vor längerer Zeit hatte Herr Th. Neimcke eine grössere Menge Toluylsäure bereitet, durch Oxydation von Xylol mit Salpetersäure, die mit doppeltem Volumen Wasser verdünnt war. Da die Einwirkung stets längere Zeit fortgesetzt war, so hatte sich gleichzeitig eine ansehnliche Menge einer Nitrosäure gebildet, die sich aber später als aus *Para-Nitrotoluylsäure* bestehend erwies. Die Bildung dieser Säure bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure erscheint um so auffallender, da Nitroxylol für sich, wie oben erwähnt, selbst von concentrirter Salpetersäure nur langsam angegriffen wird.

1) Darstellung des Nitroxylols.

Ehe wir zur Beschreibung der bequemsten Art Para-Nitrotoluylsäure zu bereiten übergehen, wollen wir einige Worte über die Darstellung des *Nitroxylols* anführen. Die Darstellung des Letzteren ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Beim Nitriren des Xylols bilden sich stets grosse Mengen der höheren Nitroderivate, und das Rectificiren des rohen Nitroxylols erfordert deshalb einige Vorsicht, da sonst gegen das Ende der Destillation Explosionen einzutreten pflegen. Um dem letzterem Uebelstande vorzubeugen, destillirt man das Rohproduct bei einer nicht zu hohen Temperatur aus dem Oelbade, indem man gleichzeitig einen Strom trockener

Kohlensäure durch die Retorte leitet; zweckmässiger verfährt man aber auf folgende Weise.

Das nur durch wiederholtes Rectificiren gereinigte Xylol wird unter guter Abkühlung in einem sehr geräumigen Kolben tropfenweise mit rauchender Salpetersäure übergossen. Man setzt nur so lange Salpetersäure hinzu, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit im Wasser vollständig untersinkt. Es werden dazu etwa 2 Theile höchst concentrirter Salpetersäure auf 1 Theil Nitroxylol erfordert. Man giesst dann Alles in Wasser, hebt das schwere Oel nach einigem Waschen ab und destillirt es in einer kupfernen Destillirblase mit einer grossen Menge Wasser. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich sehr leicht Nitroxylol und das unangegriffen gebliebene Xylol, während vom Dinitroxylol nur sehr geringe Mengen übergehen. Aus dem Destillat lässt sich nun durch Rectificiren sehr leicht und gefahrlos reines Nitroxylol gewinnen. Man kann die letztere Operation etwas abkürzen, wenn man das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe Nitroxylol getrennt auffängt. Erst geht nämlich nur Xylol über, und die obigen Tropfen des Destillats schwimmen auf dem Wasser; sobald dieselben aber im Wasser untersinken, wechselt man die Vorlage. Das beim Nitriren des Xylols sich bildende Dinitroxylol geht bei allen Rectificationen des Nitroxylols verloren.

Um die Bildung der höheren Nitroderivate zu vermeiden, haben wir rohe Salpetersäure auf Xylol einwirken lassen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade tritt auch schon mit dieser Salpetersäure eine stürmische Reaction ein. Es bildet sich viel Nitroxylol, zugleich wird aber dabei auch ein ansehnlicher Theil des Xylols oxydirt. Wir finden es daher vortheilhafter, höchst concentrirte Salpetersäure in der Kälte auf Xylol einwirken zu lassen, mit dem Zusatz der Säure aber, in der oben geschilderten Weise, vorsichtig zu verfahren.

2) Darstellung der Para-Nitrotoluylsäure.

Man vertheilt in mehreren Kolben, die mit langen Kühlröhren versehen sind, ein Gemenge von 20 Grm. Nitroxylol, 40 Grm. doppelt-chromsaurem Kalium und 55 Grm. Schwefel-

säure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist. Man sucht die Einwirkung so schnell als möglich zu Ende zu bringen und lässt dieselbe in keinem Falle länger als 6 bis 8 Stunden dauern. Ein längeres Erhitzen hat meistens zur Folge, dass sich die Ausbeute an gebildeter Säure verringert. Man filtrirt dann die Chromalaunlösung ab und destillirt die unlösliche, zähe, grüne Masse mit überschüssiger Sodalösung in einer kupfernen Blase. Dadurch wird nicht nur ein vollständigeres Ausziehen der gebildeten Nitrotoluylsäure bewirkt, sondern man gewinnt auch die ansehnliche Menge des unangegriffen gebliebenen Nitroxylols wieder. Die Sodalösung wird dann mit Salzsäure gefällt, die gefällte Säure in dünner Kalkmilch gelöst und aus der stark verdünnten Lösung mit Salzsäure gefällt. Man wiederholt die letztere Operation noch ein oder zwei Mal, bis die gefällte Säure den constanten Schmelzpunkt von 211° zeigt. Auf diese Weise wird eine kleine Menge einer flüchtigen Säure entfernt, welche die rohe p-Nitrotoluylsäure stets begleitet. Die eben angeführte Reinigungsmethode der rohen Säure ist viel bequemer und rascher ausführbar, als das Umkrystallisiren aus Wasser, was überhaupt bei grösseren Mengen Material wegen der äusserst geringen Löslichkeit der p-Nitrotoluylsäure kaum ausführbar ist.

3) Para-Nitrotoluylsäure.

Die p-Nitrotoluylsäure wird aus den Lösungen ihrer Salze in der Kälte als ein voluminöser, flockiger Niederschlag erhalten. Aus heissen Lösungen fällt sie als ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver nieder. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem Wasser löst sie sich nur äusserst wenig. Sie kann daher aus Wasser nicht in grossen Krystallen erhalten werden. Die reine Säure schmilzt bei 211°. Zwischen Uhrgläsern erhitzt, sublimirt sie leicht und ohne Rückstand zu hinterlassen, in irisirenden Blättchen; bei langsamer Sublimation erhält man lange glänzende Nadeln.

1) 0,248 Grm. gaben 0,4809 CO_2 und 0,0915 H_2O.
2) 0,2656 Grm. gaben 18 C.C. Stickstoff bei 12° und 763,4 Mm.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_8	96	53,0	52,9	—
H_7	7	3,9	4,1	—
N	14	7,8	—	8,1
O_4	64	35,3	—	—
	181	100,0		

Die p-Nitrotoluylsäure unterscheidet sich von der isomeren Nitrotoluylsäure genau in derselben Weise, wie die p-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure) von der isomeren Nitrobenzoësäure. Auch die p-Nitrotoluylsäure zeigt einen höheren Schmelzpunkt wie Nitrotoluylsäure (191°), sie ist ebenfalls in Wasser bedeutend weniger löslich wie Letztere. Während Nitrotoluylsäure aus Wasser leicht in grossen schönen Krystallen erhalten werden kann, scheidet sich die p-Nitrotoluylsäure aus der wässrigen Lösung stets als ein feines, weisses Pulver ab. Endlich ist auch das p-nitrotoluylsaure Baryum viel leichter in Wasser löslich, als das nitrotoluylsaure Baryum.

Wie bereits angeführt, ist die rohe p-Nitrotoluylsäure durch eine kleine Menge einer flüchtigen (also nitrofreien) und kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt. Um einen Einblick in die Natur des directen Oxydationsproductes des Nitroxylols zu gewinnen, wurde die rohe Säure an Baryt gebunden und die Barytsalze der fractionirten Krystallisation unterworfen; aus dem löslichsten Antheile wurde eine bei 198° schmelzende Säure (A) gewonnen, die Säure aus dem weniger löslichen Baryumsalz wurde aus Wasser umkrystallisirt und hierbei ein schwerlöslicher Antheil (B) mit dem Schmelzpunkt 165° und aus dem Filtrat hiervon eine leicht lösliche Säure (C) vom Schmelzpunkte 145° gewonnen.

1) Säure A. 0,220 Grm. lieferten
0,4296 CO_2 und 0,0884 H_2O.

2) Säure B. 0,2082 Grm. lieferten
0,4115 CO_2 und 0,0806 H_2O.

3) Säure C. 0,2787 Grm. lieferten
0,5662 CO_2 und 0,1110 H_2O.

p-Nitrotoluylsäure	A.	B.	C.
	Schmelzpunkt 211°	Schmelzpunkt 198°	Schmelzpunkt 165°	Schmelzpunkt 145°
C	53,0	53,2	53,9	55,4
H	3,9	4,5	4,3	4,4

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass die rohe p-Nitrotoluylsäure durch eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren Säure verunreinigt ist, welche den Schmelzpunkt bedeutend herabdrückt. Um diese Beimengung direct nachzuweisen, unterwarfen wir die Mutterlaugen vor der Reinigung der p-Nitrotoluylsäure der Destillation. Die Destillate wurden mit Soda übersättigt, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Wir erhielten einen sehr geringen Niederschlag, der in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit *Benzoësäure* zeigte. Diese Säure scheint ein directes Oxydationsproduct der p-Nitrotoluylsäure zu sein. Denn als wir reine, bei 211° schmelzende p-Nitrotoluylsäure mit dem Chromsäuregemisch einen Tag lang kochten, beobachteten wir ebenfalls die Bildung einer kleinen Menge eines benzoësäureähnlichen Productes. Der Schmelzpunkt der reinen p-Nitrotoluylsäure war durch die Oxydation um einige Grade erniedrigt worden. Aus den Mutterlaugen, vom Reinigen dieser Säuren, konnten wir wieder eine kleine Menge einer Säure gewinnen, die sich wie Benzoësäure verhielt. Gleichzeitig hatte sich bei der Oxydation der p-Nitrotoluylsäure eine grosse Menge Kohlensäure entwickelt.

Aus obigen Versuchen ergiebt sich unzweifelhaft, dass die Einwirkung der Chromsäure auf Nitroxylol auf *eine* Methylgruppe beschränkt bleibt. Obgleich Toluylsäure durch Chromsäure mit der grössten Leichtigkeit in Terephtalsäure übergeht, widersteht die p-Nitrotoluylsäure dieser Einwirkung sehr kräftig. Nur ein kleiner Theil dieser Säure wird durch das anhaltende Behandeln mit Chromsäure vollständig verbrannt, wobei gleichzeitig in Folge eines tieferen Zerfallens der p-Nitrotoluylsäure eine Spur Benzoësäure (?) gebildet wird. In keinem Falle wird auch das zweite Methyl des Nitroxylols angegriffen. Die Bildung einer Säure von der Formel der Nitro-Terephtalsäure haben wir nicht beobachtet. Offenbar bewirkt der Eintritt negativer Elemente oder Radicale in den Kohlenwasserstoff, dass derselbe widerstands-

fähiger gegen Oxydationsmittel wird. Aehnliche Erscheinungen finden sich häufig. So wird das *Dinitrotoluol* von Chromsäure nur äusserst wenig angegriffen, während *Nitrotoluol* dadurch leicht in p-Nitrobenzoësäure übergeht. Im *Xylol* werden beide Methylgruppen leicht oxydirt. Im *Nitroxylol* und *Chlorxylol* liefern mit Chromsäure nur p-*Nitro-* und p-*Chlortoluylsäure*, und *Trichlor-Xylol* widersteht, nach den Versuchen des Herrn Vollrath der Einwirkung der Chromsäure auf das vollständigste.

4) Para-nitrotoluylsaure Salze.

Das *Ammoniumsalz*, $C_8H_6NO_4(NH_4) + 2H_2O$, wurde durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der p-Nitrotoluylsäure über Schwefelsäure als eine strahlig-krystallinische Masse erhalten. Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich.

1) 0,8773 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1357 H_2O.
2) 0,227 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4035 CO_2 und 0,108 H_2O.

		Ber.	Gef.
$2H_2O$		15,5 p.C. H_2O	15,4
C_8	96	48,48	48,5
H_{10}	10	5,06	5,3
N_2	28	14,14	—
O_4	64	32,32	—
	198	100,00	

Das *Natriumsalz* konnte, bei der kleinen Menge Material, nicht in Krystallen erhalten werden. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und effloreseirt beim Verdunsten sehr stark.

Das *Magnesiumsalz*, $2(C_8H_6NO_4)Mg + 7H_2O$, durch directes Neutralisiren der Säure mit Magnesia erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung effloreseirt stark. Das Salz verwittert leicht und verliert schon über Schwefelsäure alles Krystallwasser.

1) 0,4811 Grm. verloren über Schwefelsäure, und dann bei 130°, 0,1221 H_2O.
2) 0,359 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,105 $Mg_2P_2O_7$.

	Ber.	Gef.
$7H_2O$	24,7 p.C. H_2O	25,4
$(C_8H_6NO_4)Mg$	6,3 „ Mg	6,3

Das *Baryumsalz*, $2(C_8H_6NO_4)Ba + 4H_2O$, wurde beim Verdunsten über Schwefelsäure als ein Aggregat feiner, in einander verfilzter, seidenglänzender Nadeln erhalten. Es verwittert etwas an der Luft und ist in Wasser sehr leicht löslich.

1) 0,521 Grm. verloren über Schwefelsäure, und dann bei 160°, 0,070 H_2O.
2) 0,272 Grm. verloren ebenso 0,037 H_2O.
3) 0,451 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2065 $BaSO_4$.
4) 0,235 Grm. gaben ebenso 0,1088 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.	
		1.	2.
$4H_2O$	12,6 p.C. H_2O	13,4	13,6
		3.	4.
$2(C_8H_6NO_4)Ba$	27,6 „ Ba	26,9	27,2

Das *Calciumsalz*, $2(C_8H_6NO_4)Ca + 2H_2O$, wurde beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in zu Sternen vereinigten langen, glänzenden, gelblichen Prismen erhalten. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich.

1) 0,5055 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0,0407 H_2O.
2) 0,4648 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0643 Grm. CaO.

	Ber.	Gef.
$2H_2O$	8,3 p.C.	8,1
$2(C_8H_6NO_4)Ca$	10,0 „ Ca	9,9

Das *Bleisalz* bildet einen voluminösen, käsigen, das *Silbersalz* einen durchscheinend gelatinösen Niederschlag. Beide lösen sich etwas in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

Para-Nitrotoluylsäure-Aethyläther bildet sich leicht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas sättigt. Nach dem Digeriren und Fällen mit Wasser wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2399 Grm. gaben 0,5030 CO_2 und 0,116 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{10}	120	57,4	57,2
H_{11}	11	5,3	5,4
N	14	6,7	—
O_4	64	30,6	—
	209	100,0	

Der p-Nitrotoluylsäure-Aether bildet farblose, seidenglänzende, geruchlose*) Nadeln, die sich in kaltem Alkohol wenig, sehr leicht dagegen in heissem Alkohol lösen. Bei langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man grössere, schön ausgebildete Prismen. Der Aether schmilzt bei 55° und ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

5) Para-Nitrotoluylsäure-Amid und Nitril.

Das *Amid* bildet sich leicht bei der Einwirkung des Chlorids auf Ammoniak. Man mischt 4 Theile p-Nitrotoluylsäure mit 5 Theilen PCl_5, erwärmt gelinde und destillirt nach Beendigung der lebhaften Reaction das unter 130° Siedende ab. Man giesst dann den Retorteninhalt in kleinen Portionen in concentrirtes, gut abgekühltes Ammoniak. Man bringt nach 24 Stunden die Masse auf ein Filter, wäscht durch kaltes Wasser die gebildeten Ammoniaksalze weg und krystallisirt das Amid aus siedendem Wasser um. Der Körper verliert bei 120° nichts an Gewicht.

0,2348 Grm. gaben 0,4597 CO_2 und 0,104 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	53,3	53,4
H_8	8	4,4	4,9
N_2	28	15,6	—
O_3	48	26,7	—
	180	100,0	

Das p-*Nitrotoluylsäure-Amid* scheidet sich beim Erkalten einer heissen, wässerigen Lösung in fast farblosen, lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen ab; bei sehr langsamer Abkühlung bilden sich ausgebildete Prismen. Das Amid schmilzt bei 151°, es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem etwas leichter.

Brom wirkt auf das Amid sehr lebhaft ein. Nach längerem Erhitzen damit wurde die Masse mit Kalilauge behandelt. Dadurch löste sich die Hauptmenge auf und wurde aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt. Der in Kalilauge unlösliche Rückstand krystallisirt aus Wasser in schönen gelben Nadeln.

*) Auch der Aether der homologen p-Nitrobenzoësäure ist geruchlos, während Nitrobenzoë-Aether obstartig riecht.

Para-Nitrotoluylsäure-Nitril, $N(C_8H_6[NO_2])$, bildet sich, wenn man 3 Th. p-Nitrotoluylsäure-Amid mit 4 Th. PCl_5 erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Phosphor-Oxychlorids digerirt man den Retorteninhalt mit Natronlauge und filtrirt dann das ungelöste Nitril ab. Man reinigt den Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser.

0,2186 Grm. gaben 0,4746 CO_2 und 0,0805 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	59,3	59,2
H_6	6	3,7	4,1
N_2	28	17,3	—
O_2	32	19,7	—
	162	100,0	

p-*Nitrotoluylsäure-Nitril* scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung als ein Haufwerk kleiner, weisser, stark glänzender Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisirt das Nitril häufig in langen, dünnen Prismen. Es schmilzt bei 80°. Das Nitril ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem nur wenig löslich. Es schmilzt unter Wasser und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Die trockne Verbindung ist geruchlos. Durch Kochen mit Alkalien zerfällt das Nitril in Ammoniak und p-Nitrotoluylsäure.

Ein eigenthümliches Verhalten scheint das Nitril gegen Reductionsmittel zu zeigen. Der Theorie nach sollte hierbei das Nitril der Amidosäure entstehen:

$$N.C_8H_6(NO_2) + 6H = N.C_8H_6(NH_2) + 2H_2O \text{ und}$$
$$N.C_8H_6(NH_2) + 2H_2O = C_8H_7(NH_2)O_2 + NH_3.$$

Die Reaction scheint aber in anderem Sinne zu verlaufen. Eine alkoholische Lösung von p-Nitrotoluylsäure-Nitril wurde mit Ammoniakgas und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach längerem Digeriren wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Der Rückstand löste sich in siedendem Wasser schwer, leicht aber in Salzsäure und wurde durch Ammoniak aus dieser Lösung gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wurde der Körper gereinigt.

0,1452 Grm. gaben 0,337 CO_2 und 0,088 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	64,0	63,3
H_{10}	10	6,7	6,7
N_2	28	18,7	—
O	16	10,6	—
	150	100,0	

Demnach käme dem Körper die Formel $C_8H_{10}N_2O$ zu, d. h. er ist isomer mit p-Amidotoluylsäure-Amid. Seine Entstehung erklärt sich aus der Gleichung:

$$C_8H_6(NO_2)N + 6H = C_8H_{10}N_2O + H_2O.$$

Der Körper schmilzt schon bei 90°, er hat offenbar basische Eigenschaften, da er sich leicht in Säuren löst und aus diesen Lösungen durch Ammoniak wieder gefällt wird. Die trockne Substanz ist ganz beständig, die Lösungen derselben zersetzen sich aber sehr bald unter auffallender Farbenerscheinung. Ob die Substanz vielleicht nur ein Hydrat des p-Amidotoluylsäure-Nitrils ist, oder einer neuen Reihe isomerer Verbindungen angehört, wird die Folge lehren. — Ueber das Verhalten der analogen Verbindungen in der Nitrobenzoësäure-Reihe wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.

6) Para-Amidotoluylsäure, p-$C_8H_7(NH_2)O_2$.

Ein Gemisch von 1 Th. p-Nitrotoluylsäure, 2 Th. Zinn und etwas rauchender Salzsäure giebt zu einer heftigen Reaction Veranlassung. Die filtrirte und nöthigenfalls etwas concentrirte Lösung scheidet grosse Krystalle von salzsaurer p-Amidotoluylsäure ab, die durch Abwaschen mit verdünnter Salzsäure leicht rein und zinnfrei erhalten werden. Man löst die Krystalle in Ammoniak und versetzt mit überschüssiger Essigsäure. Es entsteht ein voluminöser, rasch krystallinisch werdender Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser prachtvolle Nadeln von reiner p-Amidotoluylsäure liefert.

0,202 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz, wobei die lufttrockne Substanz kein Wasser verlor, gaben 0,4693 CO_2 und 0,1164 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	63,6	63,4
H_{10}	9	6,0	6,4
N_2	14	9,3	—
O	32	21,1	—
	151	100,0	

Para-Amidotoluylsäure scheidet sich bei raschem Erkalten der wässerigen Lösung in langen, glänzenden, fast farblosen Nadeln ab, die in der Flüssigkeit lebhaft irisiren. Bei langsamer Ausscheidung erhält man kurze, dicke, anscheinend rhomboëdrische Krystalle. Die Säure schmilzt bei 167°, sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die p-Nitrotoluylsäure beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure ebenso wenig ein Doppelsalz bildet von salzsaurer p-Amidotoluylsäure mit Zinnchlorür, als die p-Nitrobenzoësäure bei gleicher Behandlung. Die gewöhnliche Nitrobenzoësäure liefert bekanntlich unter denselben Umständen ein Doppelsalz von salzsaurer Amidobenzoësäure mit Zinnchlorür.

Während sich die Amidobenzoësäure, nach der Vorschrift von Griess, viel leichter durch die Reduction mit Schwefelammonium als mit Zinn und Salzsäure bereiten lässt, ist die Anwendung des Schwefelammoniums wenig geeignet zur Darstellung der p-Amidotoluylsäure. Behandelt man eine ammoniakalische Lösung der p-Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium, digerirt längere Zeit und verdampft dann im Wasserbade, so wird nur wenig p-Amidotoluylsäure gebildet. Sättigt man eine Lösung der p-Nitrotoluylsäure in concentrirtem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und verdampft dann die Flüssigkeit, so bildet sich zwar mehr p-Amidotoluylsäure, immer entzieht sich aber ein Theil der p-Nitrotoluylsäure der Reduction und erschwert dadurch die Reindarstellung der p-Amidotoluylsäure. Die Anwendung des Zinns zieht übrigens in diesem Fall keinen Uebelstand nach sich, da man, wie oben angeführt, sofort das reine und zinnfreie Salz der p-Amidotoluylsäure erhält. Durch Behandeln desselben mit Ammoniak und Essigsäure erleidet man nur einen geringen Verlust, da p-Amidotoluylsäure in kaltem Wasser wenig löslich ist.

7) Para-Amidotoluylsaure Salze.

Salzsaure p-*Amidotoluylsäure*, $C_8H_7(NH_2)O_2HCl$, scheidet sich unmittelbar beim Concentriren der Flüssigkeit aus, die man beim Behandeln der p-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure erhält. Durch Abwaschen mit Salzsäure, oder Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man die Verbindung leicht vollkommen rein.

0,597 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,455 Grm. AgCl.

	Ber.	Gef.
$C_8H_9NO_2HCl$	19,0 p.C. Cl	18,9

Salzsaure p-*Amidotoluylsäure* bildet grosse, gut ausgebildete farblose Krystalle. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, sehr schwer hingegen in verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung wird daher durch concentrirte Salzsäure gefällt.

Schwefelsaure p-*Amidotoluylsäure*, $2(C_8H_9NO_2).H_2SO_4 + 2H_2O$, erhält man durch Behandeln der trocknen, salzsauren Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Entfernung aller Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man lange, farblose, glänzende Prismen. Die Verbindung ist in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr wenig löslich; sie scheidet sich daher, wenn man die Lösung der freien Säure oder ihrer leichtlöslichen Salze mit Schwefelsäure versetzt, als ein krystallinischer Niederschlag ab. Die Verbindung ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

1) 0,500 Grm. verloren bei 130° 0,0415 Wasser.
2) 0,5451 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,3177 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
$2H_2O$	8,3 p.C.	8,3
$2(C_8H_9NO_2)H_2SO_4$	20,0 SO_3	20,0

Salpetersaure p-*Amidotoluylsäure*, $C_8H_9NO_2.HNO_3$, wurde durch Zerlegen der salzsauren Verbindung mit Silberlösung bereitet. Die vom Chlorsilber befreite Lösung wurde vorsichtig in einem Strome von Schwefelwasserstoff verdunstet, wobei grosse Prismen zurückblieben. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und enthält kein Krystallwasser.

Digitized by Google

0,240 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,3920 CO_2 und 0,106 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	44,8	44,6
H_{10}	10	4,7	4,9
N_2	28	13,1	—
O_5	80	37,4	—
	214	100,0	

p-*Amidotoluylsaures Baryum*, $2(C_8H_8NO_2)Ba + 10H_2O$. Die schwefelsaure Verbindung wurde mit überschüssigem kohlensauren Baryum gekocht. Beim langsamen Verdunsten der filtrirten Lösung über Schwefelsäure schieden sich grosse, vollkommen durchsichtige, scharf ausgebildete Tafeln aus. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert über Schwefelsäure $8H_2O$. Die letzten zwei Moleküle H_2O entweichen erst bei 100°.

0,305 Grm. verloren 0,0876 H_2O und gaben 0,1155 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
$10H_2O$	29,2 p.C.	28,8
$2(C_8H_8NO_2)Ba$	31,1 „ Ba	31,2

Um p-*Amidotoluylsaures Aethyl* darzustellen, wurde p-Nitrotoluylsäure-Aether mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich weisse Krystalle aus, die leicht als *salzsaure* p-*Amidotoluylsäure* erkannt wurden.

0,2968 Grm. gaben 0,2262 AgCl.

	Ber.	Gef.
$C_8H_9NO_2HCl$	19,0 Cl	18,9

Offenbar war also durch die Wirkung der concentrirten Salzsäure der gebildete p-Amidotoluylsäure-Aether zerlegt worden.

Para-Amidotoluylsäure-Amid, $N\begin{cases} C_8H_6(NH_2)O \\ H_2 \end{cases} + H_2O$. Man löst das Amid der p-Nitrotoluylsäure in der geringsten Menge siedenden Wassers, fügt überschüssiges Schwefelammonium hinzu, kocht einige Zeit und verdampft dann zur Trockne. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Man erhält so grössere Krystalle, die Krystallwasser enthalten.

0,552 Grm. verloren bei 115° 0,058 H_2O.

0,2226 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben 0,516 CO_2 und 0,1394 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	64,0	63,2
H_{10}	10	6,7	6,9
N_2	28	18,7	—
O	16	10,6	—
	150	100,0	

$C_8H_{10}N_2O$ + H_2O	10,7 p.C. H_2O	10,5

Das Amid ist nur in ganz kaltem Wasser wenig löslich, schon in lauwarmen ist es reichlich löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich stets flüssig ab und erstarrt erst nach einiger Zeit. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 115°. Durch Kochen mit Kali zerfällt das Amid in Ammoniak und p-Amidotoluylsäure.

8) Para-Diazoamidotoluylsäure, p-Chlortoluylsäure, p-Oxytoluylsäure.

Para-Diazoamidotoluylsäure. Eine alkoholische Lösung von p-Amidotoluylsäure scheidet auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure einen orangegelben Niederschlag ab. Derselbe ist wahrscheinlich p-*Diazoamidotoluylsäure.* Kocht man ihn mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich unter Entwickelung von Stickgas ein röthlicher Körper, der, durch Papier sublimirt, leicht in blendend weissen Krystallen erhalten werden kann. Diese Krystalle sind p-*Chlortoluylsäure*, während das Filtrat davon p-Amidotoluylsäure enthält.

0,1174 Grm. der bei 120° getrockneten Säure gaben 0,096 AgCl.

	Ber.	Gef.
$C_8H_7ClO_2$	20,8 p.C. Cl	20,2

p-*Chlortoluylsäure*, $C_8H_7ClO_2$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Die Säure schmilzt bei 203°. Sie ist identisch mit der Säure, welche Herr Vollrath durch Oxydation des Chlorxylols $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ mit Chromsäure erhalten hat.

p-*Oxytoluylsäure*, $C_8H_8O_3$. Die Oxysäuren lassen sich aus den Amidosäuren am leichtesten nach dem Verfahren von Griess darstellen, durch Kochen der Diazosäuren mit Wasser. In die concentrirte, gut abgekühlte Lösung der salpetersauren p-Amidotoluylsäure wurde ein langsamer Strom von salpetriger Säure geleitet. Der gebildete Niederschlag von salpetersaurer p-Diazotoluylsäure vermehrte sich noch nach einigem Stehen. Er wurde abfiltrirt, in eine grosse Menge siedenden Wassers eingetragen und die Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Ammoniak stark eingeengt. Durch Salpetersäure wurde die gebildete p-*Oxytoluylsäure* gefällt. Die kleine Menge der erhaltenen Substanz erlaubt keine eingehenden Reinigungsversuche. Unser Product war noch mit einer kleinen Menge einer Nitrosäure verunreinigt.

0,242 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,4875 CO_2 und 0,1049 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	63,1	62,1
H_8	8	5,3	5,3
O_3	48	31,6	—
	152	100,0	

Wir erhielten die p-Oxytoluylsäure in Gestalt kleiner, gelblicher Prismen. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Sie scheint ein Molekül Krystallwasser zu enthalten. Das *Bleisalz* ist in Wasser wenig löslich.

p-*Nitro-Oxytoluylsäure*, $C_8H_7(NO_2)O_3$. Das Filtrat von der Darstellung der salpetersauren p-Diazotoluylsäure blieb nach nochmaligem Einleiten von salpetriger Säure längere Zeit sich selbst überlassen. Es schied sich daraus eine reichliche Krystallisation von röthlicher Farbe ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir daraus ein aus sehr feinen Nadeln bestehendes, gelbliches Krystallpulver, welches unter dem Mikroskop viel Aehnlichkeit mit Salpeterkrystallen zeigte. Der Körper ist wohl p-*Nitro-Oxytoluylsäure*.

0,2346 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben 0,4167 CO_2 und 0,0807 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_8	96	48,7	48,4
H_7	7	3,6	3,8
N	14	7,1	—
O_5	80	40,6	—
	197	100,0	

Dinitro-Kressol, $C_7H_6(NO_2)_2O$ (?). Wie oben angegeben, hatten wir die p-Oxytoluylsäure erhalten durch Fällen der stark eingeengten ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure. Um eine weitere Menge der Oxysäure zu erhalten, wurde die Mutterlauge eingedampft. Es trat hierbei eine lebhafte Gasentwickelung ein, und es schieden sich rasch gelbe Krystalle ab. Diese Krystalle lösten sich nicht in kaltem Wasser, wenig in siedendem, wobei sie schmolzen und sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen schienen. Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz schmolz bei 85°.

0,129 Grm. gaben 0,2016 CO_2 und 0,0405 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	42,4	42,6
H_6	6	3,1	3,5
N_2	28	14,1	—
O_5	80	40,4	—
	198	100,0	

Nach L. Duclos (Ann. d. Chem. u. Pharm. **109**, 141) ist übrigens das Dinitro-Kressol eine Flüssigkeit.

XLIX.

Ueber die maassanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titrestellung für Chamälcon.

Von

Dr. Wilh. Friedr. Gintl,

Assistenten an der Lehrkanzel für Chemie der Universität zu Prag.

(A. d. 55. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Mai 1867.)

Ich bin gelegentlich einer Arbeit über eine interessante Ferrocyanverbindung, deren Resultate ich demnächst der k. k. Akademie vorzulegen die Ehre haben werde, wiederholt in die Lage gekommen, Bestimmungen des Ferrocyans aus-

führen zu müssen. Da die bekannten gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden ziemlich viel Zeitaufwand erfordern, versuchte ich die nothwendigen Bestimmungen auf dem Wege der Maassanalyse durchzuführen, und griff zu der von E. de Haen (Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 160) angegebenen Methode der Bestimmung mittelst Chamaeleon. Da indess die mit dieser Methode erzielbaren Resultate sich, selbst bei noch so aufmerksamer Durchführung, als für Bestimmungen von wissenschaftlichem Werthe viel zu unsicher erwiesen, wie diess übrigens schon F. Mohr in seinem Lehrbuche der Titrirmethode ausführlich erörtert hat, war ich bemüht, die Methode, wenn möglich, dahin abzuändern, dass sie eine grössere Uebereinstimmung der Resultate zuliesse, was mir denn in der That auch gelang. Ich fand, dass wenn man, statt Chlorwasserstoffsäure zum Ansäuren der zu messenden Ferrocyanlösung zu verwenden, Schwefelsäure anwendet, jene milchige Trübung der Flüssigkeit, die bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, (ausser bei sehr starker Verdünnung) schon nach Zusatz weniger Tropfen der Chamaeleonlösung zum Vorscheine kommt, und die, da ihr Vorhandensein die sichere Erkennung der Endreaction äusserst schwierig, ja unmöglich macht, die eigentliche Quelle des Fehlers in sich schliesst; nicht, oder doch nur in verhältnissmässig concentrirten Lösungen auftritt. Da die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung, wenn sie circa 0,2 — 0,25 Grm. der Ferrocyanverbindung in 100 C.C. Wasser gelöst enthält, vom Anfange bis zum Ende der Operation völlig klar bleibt, so ist man bei einiger Uebung schon hier leicht in der Lage, das Eintreten einer durch die ersten Spuren des überschüssigen Chamaeleons bedingten röthlichen Färbung der Flüssigkeit mit grösster Schärfe wahrzunehmen. Da indess bei dem Umstande, dass die Flüssigkeit nach dem Zusatze der ersten Tropfen von Chamaeleonlösung eine deutliche und zwar gesättigt gelbe Färbung annimmt, der Uebergang der Färbung aus gelb in gelbroth zu beobachten ist, was einem minder Geübten immerhin noch einige Schwierigkeit bereiten kann, so lässt sich diesem Uebelstande noch dadurch leicht abhelfen, dass man der zu titrirenden Lösung einer Ferrocyan-

verbindung eine Spur eines löslichen Eisenoxydsalzes zusetzt. Die Flüssigkeit nimmt dann wie begreiflich eine blaue Färbung an, die nach dem Zusatze von Schwefelsäure in ein reines Blau-grün übergeht. Diese letztere Färbung erhält sich nun so lange, als noch unverändertes Ferrocyan zugegen ist, und geht erst mit dem Verschwinden der letzten Spur desselben, in eine gelbe über, die durch weiteren Zusatz von Chamaeleonlösung endlich in Roth hinüberzieht. Mit dem Verschwinden der grünen Färbung ist sonach ganz präcis das Ende der Operation angezeigt, und es bedarf, sofern nicht überflüssig viel von dem Eisenoxydsalze zugesetzt wurde, keiner besonderen Uebung, um den Uebergang derselben in Gelb mit Sicherheit wahrzunehmen.

Behufs der Ermittelung der Brauchbarkeit der so modificirten Methode, stellte ich zunächst durch sechsmaliges Umkrystallisiren von käuflichem Blutlaugensalz und durch wiederholtes partielles Ausfällen desselben aus seiner wässrigen Lösung mit reinem Alkohol ein möglichst reines Ferrocyankalium dar. Eine mit, zuletzt noch aus Wasser krystallisirtem, dann zerriebenem und zwischen Filtrirpapier abgepresstem lufttrockenen Salze vorgenommene Wasserbestimmung, ergab einen Wassergehalt von 12,67 p.C., entsprechend der Formel $CyFe, + 2(CyK) + 3HO$, welche 12,78 p.C. Wasser fordert. Andererseits verwendete ich Chamaeleonlösungen von verschiedenem Werthe, der jedesmal kurz vor Ausführung des Versuches durch vergleichende Stellung des Titres gegen Eisen, sowie gegen schwefelsaures Eisenoxydulammoniak und Oxalsäure mit grösster Genauigkeit ermittelt wurde. Zur Messung des jedesmaligen Verbrauches an Chamaeleonlösung bediente ich mich einer Messpipette von 20 C.C. Inhalt mit $^1/_{10}$ Theilung und solcher Länge, dass sie auch das Ablesen von $^1/_{20}$ C.C. mit Sicherheit gestattete. Die Regulirung des Ausflusses wurde durch ein am oberen verengten Ende der Pipette aufgesetztes mit einem Quetschhahn und einem in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhrchen versehenes Cautschuckrohr bewerkstelligt*).

*) Ich nehme hierbei Gelegenheit, die Anwendung einer derartig adjustirten Messröhre für Chamäleonlösungen zu empfehlen, da sie trotz

1. Versuchsreihe.

I. Es wurden 1,78725 Grm. des reinen Ferrocyankaliums in circa 900 C.C. Wasser gelöst, und die Lösung mit 5 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt, hierauf Chamaeleonlösung tropfenweise zufliessen gelassen. Schon nach Zusatz der ersten Tropfen trat eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit ein, die nach Verbrauch von 10,3 C.C. der Chamaeleonlösung eine deutlich wahrnehmbare bleibende Nuancirung in Roth zeigte, 1 C.C. der verwendeten Chamaeleonlösung entsprach im Mittel 0,02304 Grm. metallischen Eisens; diess mit 10,3 multiplicirt giebt 0,237312 Grm. Eisen und

---

der wiederholt gegen dieselbe geltend gemachten Bedenken weit bequemer ist, als die einer Ausgussbürette, und zudem ein schärferes Ablesen zulässt. Da bei Benutzung eines innen vollkommen glatten (etwa eines nicht vulkanisirten) Cautchouckröhrchens, und eines gut schliessenden Quetschhahnes, ein ungenügender Verschluss (den Blondlot [Journ. de Pharm. et de Chem. 40, 31] überdiess noch durch Anfetten der Innenwand des Cautchouckrohres beseitigt wissen will) ohnediess nicht zu besorgen ist, so bleibt nur der so oft erwähnte Uebelstand zu bekämpfen, dass durch Temperaturschwankungen leicht ein Austropfen von Flüssigkeit stattfinden kann. Da es keineswegs rathsam ist, die Chamäleonlösung lange in Büretten herumstehen zu lassen, so können die Temperaturschwankungen, denen eine solche Bürette ausgesetzt ist, wenn man sie nicht selbst provocirt, ohnehin nur unbedeutend sein, indess kann man einem unliebsamen Einflusse derselben dadurch leicht ausweichen, dass man sowohl beim Einstellen auf den Nullpunkt der Scala, sowie bei der Ausführung der Bestimmungen selbst, die letzten Tropfen nicht durch das Oeffnen des Quetschhahnes ausfliessen lässt, sondern den Abfluss derselben dadurch bewerkstelligt, dass man den mit Luft erfüllten Theil der Messröhre mit der Hand anfasst, wo dann durch die hierdurch bedingte Temperaturerhöhung, in Folge der Ausdehnung der Luftschichte ein Austreten von Flüssigkeit aus der Bürette erfolgt. Hat sich nach Entfernung der Wärmequelle die in der Röhre eingeschlossene Luftsäule wieder auf die Zimmertemperatur abgekühlt, so erscheint die Flüssigkeit in der Röhre (deren Ende allmählich spitz zulaufen und mit einer feinen Oeffnung versehen sein muss) um etwas gehoben, und die Spitze der Röhre ist mit Luft gefüllt, ohne dass dieselbe irgend ein Bestreben hätte aufzusteigen. Es ist klar, dass eine Pipette oder Bürette bei Anwendung dieses Kunstgriffs leicht Differenzen in der Temperatur bis 12° C. verträgt, ohne dass ein Eindringen von Luftblasen und ein unbeabsichtigtes Austreten von Flüssigkeit zu besorgen wäre.

diese mit dem Factor für Ferrocyankalium 7,5435 *) multiplicirt giebt 1,79016 Grm. Ferrocyankalium statt 1,78725, somit 100,16 p.C. statt 100.

II. 1,14625 Grm. reines Ferrocyankalium zu 500 C.C. Flüssigkeit gelöst, mit 5 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 6,6 C.C. obiger Chamaeleonlösung = 1,147093 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,07 statt 100.

III. 2,7195 Grm. Ferrocyankalium zu 1500 C.C. Flüssigkeit gelöst, und mit 10 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 15,7 C.C. obiger Chamaeleonlösung, diesen entspricht 2,728691 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,34 statt 100.

2. Versuchsreihe.

1 C.C. der verwendeten Chamaeleonlösung entsprach im Mittel 0,016239 Grm. metallischen Eisens.

IV. 1,83975 Grm. reines Ferrocyankalium, zu 600 C.C. Flüssigkeit gelöst, mit 4 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert und mit einer Spur Eisenchloridlösung blau gefärbt, verbrauchten bis zum Verschwinden der blaugrünen Färbung 15 C.C. Chamaeleonlösung.

Hieraus berechnet sich 1,837483 Grm. Ferrocyankalium, somit gefunden 99,88 statt 100.

V. 1,9565 Grm. Ferrocyankalium, zu 500 C.C. Flüssigkeit gelöst mit 6 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert und Eisenchlorid gefärbt, verbrauchten bis zum Verschwinden der blaugrünen Färbung 16 C.C. Chamaeleonlösung.

Gefunden 1,95996 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,17 statt 100.

VI. 1,0555 Grm. Ferrocyankalium zu 400 C.C. Flüssigkeit gelöst, mit 3 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert und mit Eisenchlorid gefärbt, verbrauchten 8,6 C.C. Chamaeleonlösung.

---

*) In Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode (1862) findet sich irriger Weise der Factor 7,541 angeführt.

Diesen entsprechen 1,053482 Grm. Ferrocyankalium, somit gefunden 99,98 statt 100.

3. Versuchsreihe.

1 C.C. der verwendeten Chamaeleonlösung entsprach im Mittel 0,014307 Grm. metallischen Eisens.

VII. 0,662 Grm. Ferrocyankalium zu 300 C.C. Flüssigkeit gelöst, mit 2 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert, verbrauchten 6,15 C.C. Chamaeleonlösung.

Gefunden 0,663732 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,26 statt 100.

VIII. 0,6245 Grm. Ferrocyankalium zu 600 C.C. Flüssigkeit gelöst mit 6 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, verbrauchten 5,8 C.C. Chamaeleonlösung.

Gefunden 0,625959 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,23 statt 100.

IX. 0,8785 Grm. Ferrocyankalium zu 500 C.C. Flüssigkeit gelöst mit 3 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure angesäuert, verbrauchten 8,15 C.C. Chamaeleonlösung.

Gefunden 0,87958 Grm. Ferrocyankalium, somit 100,12 statt 100.

Aus den Resultaten der hier angeführten Versuche ergiebt sich ohne Zweifel, dass die Methode mit der angegebenen Modification eine ziemliche Genauigkeit erreichen lässt, denn die Zahl 0,46 als grösste Differenz ist immerhin zulässig. Es ist aus den angeführten Versuchen zugleich zu entnehmen, dass weder die Quantität der zum Ansäuern verwendeten Schwefelsäure, sofern sie nicht unter das Minimum von 1 Grm. auf 0,2 Grm. der Ferrocyanverbindung herabsinkt, noch auch der Grad der Verdünnung, irgendwie einen störenden Einfluss nimmt, sowie, dass auch der zur Bestimmung zu verwendenden Menge der Substanz nicht sehr enge Grenzen gezogen sind. Es ist klar, dass die erörterte Methode auch für die Bestimmung von löslichen Ferridcyanverbindungen Anwendung finden kann, wenn man dieselben durch Reduction vorher in Ferrocyanverbindungen übergeführt hat, und es ist nur zu erwähnen, dass sich zum Zwecke dieser Reduction Natrium-Amalgam weit besser eignet, als die übrigen gewöhnlich vor-

geschlagenen Mittel, von denen Bleioxyd schon wegen der nachherigen Anwendung von Schwefelsäure, selbstverständlich hier ohnediess nicht mit Vortheil angewendet werden kann. Man hat bei Anwendung von Natrium-Amalgam nichts weiter nöthig, als ein paar erbsengrosse Stücke desselben in die, in einem mehr hohen als weiten Gefässe befindliche ferridcyanhaltige Lösung*) einzutragen, wo dann ohne Anwendung von Wärme die Reduction sehr rasch erfolgt, und in längstens 10 Minuten beendet ist.

Da es nach dem Gesagten keiner Schwierigkeit unterliegt, Ferrocyanverbindungen mit Sicherheit maassanalytisch zu bestimmen, so besitzen wir anderseits in diesen, und zwar insonderheit in dem Ferrocyankalium eine schätzenswerthe Substanz zur Ermittlung des Titres einer Chamaeleonlösung. Es eignet sich das Ferrocyankalium hierzu um so besser, als es sich verhältnissmässig leichter rein darstellen lässt als das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, mit dem es die Beständigkeit bei der Aufbewahrung gemein hat, während es vor dem metallischen Eisen und der Oxalsäure das voraus hat, dass es im Gegensatze zu ersterem weniger Zeit und Vorsicht zur Auflösung erheischt, im Gegensatze zu letzterer aber ein weit rascheres und sicheres Titriren zulässt. Ein weiterer nicht zu verkennender Vortheil liegt in dem hohen Aequivalente der Verbindung, das etwa vorkommende Fehler bei der Umrechnung auf Eisen ziemlich klein erscheinen lässt. Berechnet man z. B. aus der oben angeführten Bestimmung III, die die grösste Abweichung von dem richtigen Resultate zeigt, aus der Menge des verwendeten Ferrocyankaliums den Titer des Chamaeleons gegen Eisen, so ist: $\frac{2,7195}{7,5435} = 0,360509$ Eisen und diess getheilt durch die Zahl der verbrauchten C.C. = 15,7, giebt 0,022962 als die einem C.C. der Chamaeleonlösung entsprechende Eisenmenge, während der directe auf Eisen gestellte Titer nach der Correctur = 0,02304 ist. Die aus einer minder genauen Bestimmung berechnete Zahl zeigt dem-

*) Die Reduction muss jedoch immer in neutraler oder beziehungsweise alkalisch reagirender Lösung vorgenommen werden.

nach gegen die durch directe Stellung auf Eisen ermittelte eine Differenz, die, da ihr Werth erst mit der fünften Decimale beginnt, für gewöhnliche Bestimmungen ganz ausser Acht gelassen werden kann. Zum Schlusse sei es mir noch erlaubt, darauf hinzuweisen, dass es zur Vereinfachung der Berechnungen von mit Hilfe von Chamaeleon ausgeführten Bestimmungen sehr vortheilhaft ist, den Werth der Chamaeleonlösung, statt ihn durch die einem C.C. entsprechende Eisenmenge auszudrücken, auf H = 1 zu beziehen und für 100 C.C. zu berechnen. Man hat dann nur nöthig, das Product aus den jeweilig verbrauchten C.C. der Chamaeleonlösung und dem Werthe von 100 C.C. gegen H = 1 mit dem Aequivalente der gesuchten Verbindung zu multipliciren und den Decimalpunkt um zwei Stellen nach links zu rücken, und erfährt ohne Anwendung von Factoren, deren Richtigkeit man doch immer zu controliren bemüssigt ist, die gesuchte Zahl.

L.

Ueber die isomeren Zinnsäuren.

Von

C. F. Barfoed.

(Vidensk. Selsk. Skrift. 5. Baenke, VII.)

Trotz der vielen gründlichen Untersuchungen über die Zinnsäuren sind doch mehrere bemerkenswerthe Eigenschaften derselben noch nicht hervorgehoben und diess geschieht nun von dem Vf. in einem Aufsatz, aus dem wir das Wesentliche mittheilen.

1) *Verhalten gegen Natron.* Nur in einer späteren Abhandlung Frémy's finden wir die Bemerkung, dass ᵇZinnsäure sich anders gegen Natron als gegen Kali verhält, indem sie sich als Natronsalz kaum in Wasser löse. Die anderen Beobachter geben sie als gleiche Weise in Natron wie in Kali löslich an. Der Vf. hat das Verhalten genauer untersucht und giebt als Resultat davon an: *wenn eine ᵇZinnsäurelösung in Säuren durch Kalilauge gefällt wird, so löst sich der Nieder-*

schlag im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auf, nicht so bei Anwendung von Natronlauge. Dieser Satz bedarf jedoch gewisser Einschränkungen. Wird nämlich die klare Auflösung in Kali mit einem weiteren Ueberschuss von Kali in beträchtlicher Menge versetzt, so entsteht auch darin wieder eine Fällung; wird dagegen eine sehr verdünnte Zinnsäurelösung tropfenweis unter Umschütteln mit Natronlauge versetzt, so verschwindet der anfangs entstandene Niederschlag wieder und erscheint erst von Neuem bei mehr Zusatz von Natron, während ein hinreichender Ueberschuss des letztern alle Zinnsäure niederschlägt, namentlich wenn die Lösungen von Haus aus nicht zu verdünnt waren.

Eine klare Zinnsäurelösung in Kali wird selbst durch wenig Natronlauge gefällt. Alle diese Niederschläge lösen sich in reinem Wasser und bilden sich wieder bei Natronzusatz, sie sind aber unlöslich in schwachem Weingeist und diess Mittel benutzte der Vf. zu ihrem Auswaschen.

Der Vf. hat die aus einer klaren salzsauren Lösung der ^{b}Zinnsäure durch Natron ausgefällte, mit Weingeist gewaschene und bei 100° getrocknete Verbindung analysirt und fand darin

86,49 p.C. Zinnsäure,
4,12 „ Natron,
9,39 „ Wasser (Verlust).

Diess entspricht der Formel $\dot{N}a\,^{b}\ddot{S}n_9 + 8\dot{H}$. Sie bildet weisse harte gummiartige Körner, die gepulvert mit Salzsäure behandelt bei nachherigem Zusatz von Wasser sich lösen. Ob solche Fällungen immer dieselbe Zusammensetzung haben, lässt der Verfasser dahin gestellt, denn nach den bisherigen Erfahrungen scheinen höchst mannichfaltige Proportionen in den zinnsauren Salzen obzuwalten.

Da die Verbindung der ^{a}Zinnsäure mit Natron sich leicht im Ueberschuss von Natronlauge löst, so empfiehlt sich diess Alkali nicht nur als ein qualitatives Unterscheidungsmittel der ^{a}Zinnsäure und ^{b}Zinnsäure, sondern auch als ein quantitatives Trennungsmittel. Im letzteren Falle dürfte es bei dem überaus langsamen Fortgang des Auswaschens mit schwachem Weingeist zweckmässig sein, von der zu untersuchenden Lö-

sung eine bestimmte Zahl C.C. zur Ermittelung des ganzen Zinngehalts, eine andere Zahl C.C. zur Fällung mit Natronlauge und von dem Filtrat, was hierbei resultirt, eine aliquote Menge C.C. zur Zersetzung mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff zu benutzen. Dieses Verfahren ist dem bisherigen der Fällung durch Salzsäure weit vorzuziehen, denn wo diese nichts mehr fällt, bringt Natron noch einen Niederschlag hervor, abgesehen von der Verwandlung, welche starke Salzsäure an ᵇZinnsäure auszuüben vermag.

2) *Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.* Im Allgemeinen stimmen die Angaben darin überein, dass das Verhalten der beiden Zinnsäuren gegen Schwefelwasserstoff ein und dasselbe sei und nur in Bezug auf die Bezeichnung der Farben wichen sie hie und da von einander ab. Die Einen nennen das Sulfid hellgelb, Andere schmutziggelb. Auch in Bezug darauf weist der Vf. nach, dass das Verhalten der ᵃZinnsäure gegen Schwefelwasserstoff ein anderes ist, als das der ᵇZinnsäure.

A. Die ᵇZinnsäure, durch Salpetersäure dargestellt, schwach getrocknet, mit starker Salzsäure und nachher mit Wasser behandelt, giebt eine Auflösung, die verdünnt durch Schwefelwasserstoffgas nach einiger Zeit einen anfangs ganz weissen Niederschlag giebt, der jedoch bald gelblich, später gelbbraun und bei 24stündigem Stehen in einer verstopften Flasche dunkelbraun wird. Getrocknet ist er anfangs noch dunkler und ganz trocken sieht er geradezu schwarz aus, ist aber in dünnen Platten braunroth durchsichtig und giebt ein braunes Pulver.

Eine concentrirtere und saurere Lösung von ᵇZinnsäure giebt mit Schwefelwasserstoff einen helleren Niederschlag, der so schön gelb sein kann, wie die Fällung der ᵃZinnsäure, aber unter der Flüssigkeit allmählich dunkler wird und schliesslich in's Braungelbe übergeht.

Diese Niederschläge bestehen stets aus wechselnden Mengen Schwefel und Zinn, in denen jedoch niemals 2 At. Schwefel auf 1 At. Zinn, sondern weniger enthalten ist. Ausserdem enthalten sie stets schwankende Quantitäten von ᵇZinnsäure, je nachdem die Lösung stark oder schwach, ver-

dünnt oder concentrirt, kalt oder warm gefällt wurde. Chlor ist in ihnen nicht zu finden, wenn sie nur einige Zeit unter der Flüssigkeit verweilt haben. Der Vf. sieht sie an als Gemenge, nicht als Verbindungen von $xSnS_2 + ySnO_2$.

Mit Natron geben sie keine klaren Auflösungen, sondern hinterlassen einen reichlichen weissen Rückstand von ᵇzinnsaurem Natron, es sei denn, dass sie sehr verdünnt tropfenweis mit Natronlauge geschüttelt werden (s. oben). Das Filtrat davon fällt bei Zusatz von Salzsäure hellgelb und der Niederschlag verhält sich in seiner Leichtlöslichkeit wie das Sulfid der ᵃZinnsäure. — Ammoniak löst jene Schwefelwasserstofffällungen beim Erwärmen ziemlich leicht, Salzsäure fällt daraus einen nicht klar in Natronlauge löslichen Niederschlag. — Kali verhält sich ungefähr wie Ammoniak.

Salzsäure löst die Fällungen, wenn sie frisch dargestellt und schnell ausgewaschen waren, nicht vollständig, sonst aber in der Wärme leicht und diese Lösung enthält dann mehr ᵃZinnsäure als ᵇZinnsäure.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammon (farbloses) löst den Niederschlag in der Wärme leicht, bevor diess aber geschieht, sammelt sich erst ein reichlicher weisser Niederschlag am Boden an, der wohl nichts als ᵇZinnsäure ist. Ist das Ganze gelöst, so fällt Salzsäure einen in Farbe und theilweiser Unlöslichkeit in Natron mit dem ursprünglichen übereinstimmenden Niederschlag.

Beim Auswaschen oxydirt sich der Niederschlag nicht unbeträchtlich und vermindert demgemäss fortdauernd seinen Schwefelgehalt.

Die Entstehung des weissen Niederschlags (ᵇZinnsäure), welcher sich dem Schwefelzinn beimengt, beruht augenscheinlich auf der Neigung, welche die salzsaure Lösung der ᵇZinnsäure für sich allein besitzt, beim längeren Stehen sich in ihre beiden Bestandtheile zu zerlegen und diess geschieht nur schneller in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit, wie sich der Vf. durch besondere Versuche überzeugt hat. Dazu kommt der grosse Widerstand, den die Zinnsäure überhaupt für die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff darbietet, denn man kann ᵇZinnsäure Tage lang mit Schwefelwasserstoffwasser

hinstellen und schütteln, ehe sie sich nur zu kleinem Theil in Schwefelmetall umsetzt.

B. Behandelt man frisch bereitete nicht zu schwache Lösung von flüchtigem Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoff, so entsteht bald der bekannte lichtgelbe Niederschlag, der sich Jahre lang so erhält. Enthält die Zinnlösung nicht freie Säure, so fällt der Schwefelniederschlag rothgelb oder orangeroth aus. Aeltere Zinnchloridlösungen, die schon einen Theil ^{b}Zinnsäure enthalten, liefern mehr schmutzig oder braungelbe Niederschläge.

Wird zu viel einer etwas starken Zinnchoridlösung nur wenig Schwefelwasserstoff gebracht, so entsteht kaum gelbe Färbung und kein Niederschlag, aber dieser erscheint sofort reichlich nach Zusatz von Salzsäure.

Sehr schwache und von Säure freie Zinnchloridlösung giebt bei Einwirkung von wenig Schwefelwasserstoff anfangs einen weissen Niederschlag, wie die salzsaure ^{b}Zinnsäurelösung, aber beim Auswaschen wird der Niederschlag gelb.

Ausgewaschen und feucht löst sich der Schwefelniederschlag der ^{a}Zinnsäure leicht und klar in allen Alkalien, ebenso in erwärmter schwacher Salzsäure und diese Lösung hat alle Reactionen der ^{a}Zinnsäure: löslich im Ueberschuss von Natron, nicht fällbar durch Ammoniak nach Weinsäurezusatz, nicht gelbgefärbt durch Zinnchlorür.

Beim Trocknen dieses ausgewaschenen Schwefelzinns erhält sich die hellgelbe Farbe, so lange es noch einigermassen feucht ist, wenn es aber ganz trocknet wird es dunkler und schliesslich schwarzbraun, in dünnen Lamellen schön rothbraun durchsichtig. In der Wärme getrocknet erscheint es fast schwarz in Stücken, hellbraun als Pulver. Dabei riecht es fortdauernd nach Schwefelwasserstoff.

Auch dieser Niederschlag besteht nicht aus reinem Zinnsulfid, wie man bisher stets annahm, sondern ist vermengt mit ^{a}Zinnsäure.

Diess beweist der Vf. durch eine Anzahl Analysen, in denen der Schwefelgehalt für 59 Th. Zinn zwischen 25,1 und 30,9 schwankt und kein Chlorgehalt sich vorfindet. Auch hier sind es Gemenge von SnS_2 mit $^{a}SnO_2$, nicht chemische

Verbindungen. Da nach Frémy schon beim gewöhnlichen Trocknen die ᵃZinnsäure theilweis in ᵇZinnsäure übergeht, so besitzen jene getrockneten Schwefelniederschläge in der Regel auch die Eigenschaft, nicht ganz in Natronlauge löslich zu sein.

3) *Verhalten der ᵇZinnsäure gegen Salzsäure.*

Zu den älteren Angaben von Berzelius und H. Rose über diesen Gegenstand macht der Vf. einige Berichtigungen, welche in Folgendem bestehen. Die gelbe Farbe, welche Berzelius an der mittels Salpetersäure dargestellten und nachher mit Salzsäure behandelten Zinnsäure hervorhebt, zeigt sich nur an der Lösung und rührt entweder von unwesentlichen Beimengungen an Eisen und Kupfer her, oder von einem Rückhalt an Salpetersäure, die mit der nachher aufgegossenen Salzsäure Chlor entwickelt. Die reine Zinnsäure löst sich völlig farblos.

Die Ansicht Rose's, dass 1 Aeq. Zinnsäure zu seiner Auflösung mindestens 2 Aeq. Chlorwasserstoff bedürfe, ist nicht richtig, denn des Vfs. Versuche lehren, dass manchmal 2 Aeq. ᵇS̈n in 1 Aeq. HCl, manchmal 5S̈n in 4HCl gelöst waren. Auch ist es nicht nöthig, wie Rose angiebt, um eine klare Auflösung zu erhalten, die ᵇZinnsäure mit Salzsäure zu erwärmen, im Gegentheil ist man dann stets in Gefahr, die ᵇZinnsäure mehr oder weniger ganz zu verlieren,

Es hat nämlich der Vf. die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, *dass unter Umständen die ᵇZinnsäure in Berührung mit Chlorwasserstoff in ᵃZinnsäure übergeht.* Diese Thatsache erklärt einerseits die oben erwähnten Abnormitäten im Verhalten der salzsauren ᵇZinnsäurelösungen gegen Schwefelwasserstoff, andererseits die Angaben in den alten Versuchen Berzelius' und H. Rose's, wonach bei Destillation der ᵇZinnsäure mit Salzsäure schliesslich Zinnchlorid überdestillirt. Der Vf. hat nun über die Modalitäten, welche diese Umwandlung betreffen, eine Reihe von Versuchen angestellt und sich in diesen zur Scheidung der ᵃZinnsäure von der ᵇZinnsäure hauptsächlich der Natronlauge (s. oben) bedient.

Aus seinen Versuchen ergaben sich folgende Schlüsse:

a) in Bezug auf die Temperatur: bei verschiedenen Lö-

sungen, die gleiche Mengen Zinnsäurehydrat und Salzsäure enthalten und gleiche Zeit digerirten, fanden sich in der Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur 7,7 p.C., bei 55° C. 34,8 p.C. und bei 100° 75,8° p.C. in ᵃZinnsäure verwandelt;

b) in Bezug auf die Menge der Salzsäure: mit zunehmender Menge der letzteren steigt unter sonst gleichen Umständen die Quantität der umgewandelten ᵃZinnsäure;

c) in Bezug auf die Zeit: digerirt man gleiche Mengen ᵇZinn- und Salzsäure, das eine Mal 1 Tag, das andere Mal 2 Tage bei derselben Temperatur, so verwandeln sich im ersten Falle 25,2 p.C., im zweiten 34,8 p.C. in ᵃZinnsäure;

d) die nähere Beschaffenheit des Zinnsäurehydrats ist aber von besonderer Wichtigkeit: wird nämlich das Hydrat etwa 24 Stunden bei 100° getrocknet und dann mit Salzsäure behandelt, so verwandelt sich von ihm weit weniger in ᵃZinnsäure als von dem ungetrockneten Hydrat unter sonst gleichen Umständen.

Aus allen zuletzt angeführten Versuchen liess sich daher die Vermuthung entnehmen, dass bei gehöriger Anwendung aller für die Umwandlung in ᵃZinnsäure förderlichen Umstände eine völlige Umwandlung möglich sein müsse und diess ist dem Vf. auch gelungen. Es liess sich 1 Grm. ᵇZinnsäurehydrat mit 35 Grm. starker Salzsäure in 5—6 Tagen bei 100° vollständig in ᵃZinnsäure überführen.

Eine Auflösung von reiner salzsaurer ᵇZinnsäure ist äusserst geneigt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder zu zersetzen, namentlich, wenn sie keinen Ueberschuss an Säure enthält oder sehr verdünnt ist. Auch im ungelösten Zustande zersetzt sich die salzsaure Verbindung, z. B. wenn man sie nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure (um die ᵃZinnsäure zu entfernen) einige Tage auf dem Filter verweilen lässt. Sie löst sich alsdann nicht mehr vollständig in Wasser; wird sie aber nachher mit starker Salzsäure einen Augenblick geschüttelt, so bewirkt Zusatz von Wasser klare Auflösung.

Da die Verbindung der ᵇZinnsäure mit Chlorwasserstoff schwer, die der ᵃZinnsäure leicht in starker Salzsäure sich löst, so enthält selbstverständlich die über dem Niederschlag

von ᵇZinnsäure stehende Salzsäure vorzugsweise ᵃZinnsäure gelöst; das zeigen auch alle Reactionen dieser Flüssigkeit. Der Rückstand, welcher bei der Destillation der letzteren hinterbleibt, enthält die in Salzsäure gelöst gewesene ᵇZinnsäure, während die umgewandelte ᵃZinnsäure als flüchtiges Zinnchlorid überdestillirt ist.

LI.

Ueber die Verbindungen des Magnesiums.

J. Parkinson hat eine Reihe von Versuchen über Legirungen des Magnesiums nnd Verbindungen des Metalls mit gewissen Metalloiden angestellt, deren Hauptresultate folgende sind (Journ. Chem Soc. [2] **5**, 117).

Die Legirungen des Magnesiums darzustellen hat grosse Schwierigkeiten theils wegen der leichten Flüchtigkeit des Metalls in hohen Temperaturen, theils wegen der leichten Oxydirbarkeit. Der Vf. wählte daher entweder das Zusammenschmelzen in einem Strom Wasserstoff, oder unter Flussmitteln von Flussspath und Kochsalz oder Kryolith. Dabei erfordert es besondere Kunstgriffe, das spec. leichte Metall unter die Oberfläche des schweren zu bringen und der Vf. hat die zu diesem Zweck ausgesonnenen Handgriffe und Vorrichtungen genau beschrieben. Man sehe darüber das Original nach.

Im Allgemeinen sind die mühevollen Versuche nur mit einem sehr kärglichen Resultat herausgekommen, was er selbst mit den Worten ausspricht: „keine der Magnesiumlegirungen verheisst irgend eine praktische Anwendbarkeit in den Künsten.“ Aber auch die chemischen Eigenschaften sind nicht derartig, dass man auf Grund derselben eine besondere Anwendung auf dem chemischen Gebiet sich versprechen könnte.

Die Metalle, mit denen der Vf. Legirungen dargestellt hat, sind Quecksilber, Natrium, Zinn, Cadmium, Wismuth, Blei, Zink, Antimon, Silber, Platin, Kupfer, Gold, Aluminium; nicht möglich war es, das Magnesium mit Eisen, Kobalt und

Nickel zu legiren, dagegen liess sich Nickel gleichzeitig mit Kupfer und Magnesium vereinigen. Diese letztere Legirung ist die einzige, welche der Vf. quantitativ untersucht hat (65,63 Cu, 28,24 Ni, 6,34 Mg), von allen übrigen giebt er nur die Verhältnisse an, in denen er die Mischung machte.

Im Allgemeinen lässt sich über die Legirungen Folgendes sagen: Die weissen Metalle ändern sich in der Farbe nicht wesentlich, ausgenommen, wenn der Betrag des Magnesiums ein sehr grosser ist, wie bei gewissen Zinn-, Silber- und Bleilegirungen. Der Bruch ist mehr oder weniger krystallinisch, die Härte etwas grösser als die des Magnesiums oder der damit vereinigten Metalle. Alle sind äusserst spröde, selbst die dreifachen von Gold, Silber, Magnesium und von Nickel, Kupfer, Magnesium. An der Luft laufen sie mehr oder weniger schnell an und Wasser zersetzen sie mehr oder weniger leicht. Die spec. Gew. hat der Vf. nur von zwei Legirungen angeführt, nämlich Zinn mit 10 p.C. Magnesium geschmolzen = 5,2 spec. Gew. und Kupfer mit 15 p.C. Magnesium = 5,95 spec. Gew.

Die Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel, Phosphor und Arsenik zeichnen sich durch ihre merkwürdige Unbeständigkeit aus. Sie zerfallen an der Luft bald zu Pulver, nur das Schwefelmagnesium ist ein wenig stabiler.

Die *Phosphorverbindung*, welche in 3 Versuchen für je 3 Grm. Magnesium 2,45, 1,98 und 2,08 Gewichtsvermehrung erfahren hatte, war schwer schmelzbar, hart, brüchig, faserig, krystallinisch und dunkelbraun. An der Luft lief sie sofort an, wurde bräunlich schwarz, dann braun, gelblich, strohgelb und schliesslich ein grauweisses Pulver, welches fortdauernd nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoff aushauchte. Löst sich völlig in Salzsäure. Die Angaben Blunts (dies. Journ. 96, 209), welche mit den eben angeführten nicht übereinstimmen, lassen vermuthen, dass das schwarze, pulverige, sehr beständige angebliche Phosphormagnesium nichts als Kohle, mit etwas Phosphormagnesium gemengt, gewesen sei. Später hat der Vf. seine Versuche über Phosphormagnesium wiederholt (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 309) und bestätigt gefunden, dass Phosphordampf das Magnesium in dunkler Roth-

gluth nur schwer angreift und wenn Kohlensäure anwesend ist, früher die Abscheidung von Kohle und Oxydation des Magnesiums eintritt, als seine Verbindung mit Phosphor. Amorpher Phosphor und Magnesiumfeilspähne, schnell zur Rothgluth erhitzt, verbinden sich unter lebhafter Reaction zu einer stahlgrauen, schwer schmelzbaren, harten und spröden Masse, die Wasser sofort unter Phosphorwasserstoffentwickelung zersetzt, in Salzsäure ebenso sich löst und an der Luft sich rasch verändert. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel Mg_3P, also dieselbe, welche Blunt aufstellt.

Schwefelmagnesium erhielt der Vf. als schlackige, braunschwarze, harte und brüchige Masse, untermengt mit etwas Magnesia und Feilspähnen des Metalls. Es haucht an der Luft Schwefelwasserstoff aus, löst sich theilweis in Wasser mit gelber Farbe, aber die Lösung setzt am Licht Schwefel ab und entfärbt sich.

Arsenmagnesium, worin auf 3 Grm. Mg, 6,2 Grm. As fixirt waren, bildete eine harte, chocoladenbraune, spröde Masse mit feinkörnigem Bruch und dunklem Glanz. Sie zerfiel in wenigen Stunden zu einem schwarzbraunen Pulver. Erhitzt man Magnesium mit seinem 5 — 7fachen Gewicht Arsen plötzlich, so treten Explosionen ein.

Verhalten des Magnesiums gegen Oxyde. Reiner Kalk wird in Rothgluth durch Magnesium zu einem strohgelben Pulver reducirt, welches übel riecht und Wasser langsam zersetzt.

Reine Thonerde veranlasst eine lebhafte Verbrennungserscheinung und liefert ein braunes, Wasser stark zersetzendes Pulver, welches in Salzsäure fast erglüht.

Chromoxyd giebt ebenfalls unter heftiger Reaction ein schwarzes, Wasser zersetzendes Pulver, zugleich einen silberweissen, glänzenden Ueberzug auf dem Glas.

Titansäure liefert unter heftigem Erglühen ein bläulich schwarzes Pulver, welches an der Luft erhitzt wie Zunder verbrennt und sich nicht in Salzsäure löst.

Kieselsäure reagirt lebhaft und bildet ein braunes oder bläulichschwarzes Pulver, welches in Salzsäure Kieselwasserstoff entwickelt. In concentrirter Schwefelsäure entwickelt

das Pulver erst dann selbstentzündliches Gas, wenn es mit einem Glasstab gerieben wird.

Kohlenoxyd, Kohlensäure und kohlensaure Salze werden durch Magnesium unter Abscheidung von Kohle (Lampenruss gleichend) zersetzt. Das Product zersetzt das Wasser nicht. In Leuchtgas geglüht, nimmt Magnesium an Gewicht zu und bildet eine Masse, die ein stinkendes Gas unter Wasser entwickelt. Grubengas scheint ganz ohne Wirkung auf Magnesium zu sein. Mit Benzol bildet sich eine schwarze Masse, die bei Einwirkung von Salzsäure Kohle abscheidet.

Schweflige Säure wird in Rothgluth sehr heftig durch Magnesium zersetzt unter Abscheidung von Schwefel.

LII.

Reactionen der Kalk- und Magnesiasalze.

In weiterem Verfolg seiner Experimente über diesen Gegenstand, worüber wir früher (dies. Journ. 85, 59) Mittheilung machten, ist J. St. Hunt zu nachstehenden Ergebnissen gelangt (Sill. Amer. Journ. [2] 42, Nr. 124, p. 49).

Da die in der erwähnten früheren Mittheilung unter 1) angeführte Reaction auch bei Anwendung von neutralem kohlensauren Natron eintritt, so muss nothwendig die wasserhaltige kohlensaure Magnesia bei gewöhnlicher Temperatur die löslichen Kalksalze zersetzen. In der That thut sie diess, wie directe Versuche nicht nur mit Gyps und Chlorcalcium, sondern auch mit zweifach kohlensaurem Kalk zeigten.

Wenn die Chloride des Calciums und Magnesiums, in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst, mit Natronbicarbonat versetzt werden, so entstehen übersättigte Lösungen, die bei gewöhnlicher Temperatur 3,4—4,1 Grm. kohlensauren Kalk im Liter enthalten. Nach einigen Stunden jedoch scheidet sich der grösste Theil des Kalkcarbonats krystallisirt aus und die Lösung enthält nur noch 0,8 Grm. im Liter. Eben so verhält sich reines kohlensaures Wasser.

Bekanntlich verhüten Alkalichloride und Chlorcalcium die Ausfällung des kohlensauren Kalks und lösen gefällten

wieder auf (Berthollet und Storer) und ebenso verhindern Kali-, Natron- und Magnesiasalze die Ausfällung der kohlensauren Magnesia (H. Rose, Longchamp). Von diesen Thatsachen aus hat der Vf. versucht, aus solchen Lösungen, die frei sind von überschüssiger Kohlensäure, die Abscheidung von Dolomit zu bewerkstelligen. Zunächst wurde das Verhalten von neutralem Chlorcalcium und neutralem Natroncarbonat zu einander geprüft.

Der Niederschlag, welcher auf diese Weise entsteht, ist frisch genommen leicht löslich im Ueberschuss von Chlorcalcium oder Bittersalz. Im letzteren Fall enthält die Lösung, abgesehen von der äquivalenten Menge gebildeten Chlornatriums 0,8—1,2 Grm. $C\ddot{a}C$ und 1 Grm. $Mg\ddot{C}$ im Liter. Eine etwas Kochsalz und Bittersalz enthaltende Lösung von Chlormagnesium kann 1 Grm. kohlensauren Kalk im Liter aufnehmen. Derartige Lösungen reagiren alkalisch und sind von erheblicher Beständigkeit. Nach einiger Zeit setzen sie jedoch kleine Krystalle wasserhaltigen Kalkcarbonats ab und nach 8—10 Tagen enthalten sie nur noch Magnesia. Kocht man die frisch dargestellte Lösung, so scheidet sich kohlensaure Magnesia mit etwas Kalk aus und beim Verdampfen zur Trockne findet sich noch ein Theil lösliches Kalksalz im Rückstand. Die erwähnten Krystalle bestehen aus $C_2Ca_2O_6 + 10\dot{H}$. — Krystallinischer kohlensaurer Kalk löst sich in Bittersalzlösungen nur bei Einleiten von Kohlensäure (dies. Journ. 85, 59) und zwischen dieser Lösung und der eben erwähnten ist ein wesentlicher Unterschied in Bezug auf die Natur des gelösten Kalkcarbonats, denn Alkohol schlägt aus ersterer Gyps nieder (a. a. O.), aus letzterer kohlensauren Kalk.

Unter den beschriebenen Umständen löst sich kohlensaure Magnesia noch reichlicher als das Kalksalz, nämlich im Betrag von mehr als 5 Grm. im Liter, wenn darin 6 p.C. Bittersalz und etwas Kochsalz gelöst sind. Diese stark alkalische Lösung giebt erhitzt einen reichlichen Niederschlag, der sich aber beim Erkalten fast ganz wieder löst, und es ist überhaupt nicht möglich, Bittersalzlösung durch Kochen von beigemengter kohlensaurer Magnesia zu befreien. Daher die

bekannten Erscheinungen, dass solche Lösungen Silber- und Kupfersalze fällen und alkalisch reagiren, während eine basisch schwefelsaure Magnesia gar nicht entsteht, wenn man Bittersalzlösung mit ein wenig Natronlauge fällt.

Aus den erwähnten Versuchen ergiebt sich, dass aus übersättigten Lösungen von Kalk- und Magnesia-Carbonat unter 100° C. kein Dolomit sich bildet, sondern nur wasserhaltige Carbonate. Dass diese aber in Temperaturen von 120—180° C. sich theilweis in Dolomit umbilden, hat der Vf. schon früher gezeigt (dies. Journ. a. a. O.), und zwar sind die günstigsten Bedingungen diese: man fällt eine Auflösung reinsten Dolomits in Salzsäure durch einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron und erhitzt den amorphen Niederschlag allmählich im zugeschmolzenen Rohr bis 130°, indem letztere Temperatur 1—2 Stunden erhalten wird.

Als bestes Mittel, den kohlensauren Kalk von Dolomit zu trennen, hat der Vf. die nach Karsten's Vorgang empfohlene Essigsäure benutzt und zwar in der Verdünnung von 3 Vol. Eisessig auf 97 Vol. Wasser.

Gelegentlich dieser Versuche stiess der Vf. auf neue wasserhaltige Verbindungen von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia.

Fällt man die salzsaure Lösung eines reinen Dolomits (von Galt in West-Canada) mit reinem einfach kohlensaurem Natron und erhitzt den Teig bis 65 oder 80° C., so wird dieser bald zu einer weissen dichten Körnermasse, unter dem Mikroskop durchscheinende perlglänzende Kugeln strahliger Structur darstellend. Diese Substanz, welche von verdünntem Essig äusserst langsam angegriffen wird, verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur in eine krystallinische Masse und diese besteht in 100 Theilen aus

$\dot{C}aC$	37,74	36,98
$\dot{M}gC$	31,38	31,06
$\dot{N}aC$	2,18	2,18
$\dot{H}$	28,70	29,78 (aus Verlust)

Diess entspricht mit Uebergehung des kohlensauren Natrons etwa der Formel $C_2CaMgO_6 + 5\dot{H}$.

Fällt man eine salzsaure Lösung des Dolomits mit unzu-

reichender Menge kohlensauren Natrons, so krystallisirt nach längerer Zeit eine Gruppe harter glasiger Prismen, die aus

51,30	50,52	kohlensaurem Kalk,
29,97	30,09	kohlensaurer Magnesia,
18,73	19,39	Wasser

bestehen, was ungefähr 10 At. $\dot{C}a\ddot{C}$, 7 At. $\dot{M}g\ddot{C}$ und 21 $\dot{H}$ entspricht.

Die Entstehung des Bittersalzes in der Natur pflegt man nicht selten aus einer Wechselwirkung von Gyps und Dolomit herzuleiten (Haidinger, Suckow); aber die directen Versuche des Vfs. sind dieser Annahme durchaus entgegen. Aber die wasserhaltigen Magnesiacarbonate oder Brucit und dgl. setzen sich mit Gyps sehr leicht um, ebenso mit dem Eisenvitriol. Manche Magnesiakalksteine enthalten solch wasserhaltiges Carbonat und können daher Anlass zu Bittersalzauswitterungen geben.

LIII.

Notizen.

1) Darstellung des Berberins aus Coscinium fenestrat.

Aus dieser in den Wäldern Ceylons und anderwärts in Ostindien sehr häufig vorkommenden Menispermee, welche schon früher J. D. Perrins zur Extraction des Berberins benutzt hat, gewinnt man nach Stenhouse (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 187) leicht an $1\frac{1}{2}$—$3\frac{1}{2}$ p.C. Berberin.

Man bereitet aus 1 Th. Bleizucker, in 3 Th. Wasser gelöst, unter Kochen einen dicken Brei von Bleiessig, indem allmählich 1 Th. fein präparirter Bleiglätte eingetragen wird. Dann setzt man 100 Th. Wasser zu, kocht und trägt 20 Th. fein zerkleinertes Columboholz ein. Nach etwa 3stündiger Digestion wird das Gemisch auf ein Sackfilter geworfen und das rückständige Holz noch zweimal mit derselben Menge Wasser gekocht. Die erste stärkste Flüssigkeit concentrirt man, bis dunkelbraune Nadelbüschel von Berberin anschiessen und die Mutterlauge davon giebt beim Ansäuern mit Salpetersäure nach 24 Stunden den Rest des Berberins als Nitrat.

Dieses letztere kann man mit Ammoniak, aber besser durch Kalkhydrat zersetzen.

Behufs der Reinigung des rohen Berberins löst man es in kochendem Wasser, fügt Bleiessig hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht, und filtrirt heiss. Das Filtrat erstarrt meist zu einem gelben Krystallbrei, den man auf ein Filztuch wirft, abpresst, in heissem Wasser löst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die heisse, vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit giebt, mit Essigsäure angesäuert, hellgelbe Nadeln fast reinen Berberins. Um sie ganz rein zu erhalten, genügen ein paar Umkrystallisirungen aus kochendem Wasser. In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das Berberin völlig unlöslich.

In dem Columboholz scheint das Berberin mit einer organischen Säure verbunden zu sein zu einem sehr schwer löslichen Salz, welches aber durch Bleiessig leicht zerlegt wird und fast den Gesammtgehalt des Berberins an Wasser abgiebt.

Auf ähnliche Art hat auch der Vf. jüngst das Theïn aus dem Thee gewonnen.

---

2) Einige Begleiter des Kryoliths.

In einer Schiffsladung dieses Minerals hat G. Hagemann ein Paar neue aufgefunden, die er mit dem Namen dimetrischer Pachnolith und Arksutit bezeichnet (Sill. Amer. Journ. [2] 42, 93).

Der *dimetrische Pachnolith* ähnelt dem von Knop mit dem Namen Pachnolith belegten, ebenfalls den Kryolith begleitenden Mineral. Wahrscheinlich ist er dasselbe, welches J. Thomsen zuerst beobachtet hat.

Es krystallisirt der Pachnolith in quadratischen Pyramiden und Prismen, die deutlich basische Spaltbarkeit besitzen. Farbe weiss mit röthlichem Stich, Glanz lebhaft. Spec. Gew. 2,74—2,76, Härte gleich der des Kryoliths. Im Kolben giebt er saures Wasser, welches Glas ätzt, schmilzt leichter als Kryolith zu klarem Glas. Gepulvert wird er leicht durch Schwefelsäure zersetzt. Die Analyse, welche durch Zersetzung des Minerals mit Kieselerde und den Car-

bonaten von Kali und Natron bewerkstelligt wurde, ergab als Resultat

Fluor	50,08
Alumin . . .	14,27
Natrium . . .	7,15
Calcium . . .	14,51
Wasser . . .	9,70
Kieselerde . .	2,0

annähernd der Formel

$$AlF_3 + 2(^2/_3Ca + {}^1/_3Na)F + 2\dot{H}.$$

Die Kieselsäure ist nicht unterzubringen in der Formel, der Vf. hält sie gar nicht zum Mineral gehörig.

Der *Arksutit* ist ein weisses krystallinisch körniges Mineral von hohem Glanz und nach einer Richtung leicht spaltbar. Härte wie die des Kryoliths. Spec. Gew. 3,029—3,175. Schmelzbar in Rothgluth ohne Wasser abzugeben. Zusammensetzung:

Fluor	51,03
Alumin . . .	17,87
Natrium . . .	23,00
Calcium . . .	7,01
Feuchtigkeit .	0,57
Unlösliches . .	0,74

Diess entspricht der Formel $2(Ca,Na)F + AlF_3$.

Beide Mineralien, welche vielleicht Zersetzungsproducte des Kryoliths sind, finden sich in der Nähe von Iviktant beim Arksut-Fjord, im südlichen Grönland.

---

3) Einige Reactionen der Jodwasserstoffsäure.

Als Chapman die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf salpetrigsaure Aetherarten prüfte, fand er, dass sich Stickoxyd entwickele. Indem er letzteres in Eisenchlorürlösung auffing und bestimmte, so ergab sich, dass nicht aller Stickstoff in Gestalt von Oxyd austrat. Es wurde daher die rückständige Flüssigkeit auf Ammoniak untersucht und in der That fand sich der Rest des Stickstoffs als Ammoniak vor. Es fragte sich nun, ob die Jodwasserstoffsäure Stickoxyd in Ammoniak zu verwandeln fähig sei und auch dieses bestätigte der Versuch. Die Menge des im Ammoniak enthaltenen

Stickstoffs betrug ungefähr $^2/_5$ von dem in Gestalt von Stickoxyd ausgetretenen.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die salpetersauren Aetherarten ist weniger energisch, als die auf die salpetrigsauren. Doch werden auch sie in der Wärme ziemlich leicht zersetzt und zwar unter denselben Erscheinungen wie die andern. (Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 166).

---

4) Oxydation der Ameisensäure.

Während E. T. Chapman in seinen früheren Versuchen über begrenzte Oxydation (s. vorhergehenden Aufsatz) beobachtete, dass durch eine schwefelsaure Lösung von Kalibichromat die Essigsäure, Propion-, Butter- und Valeriansäure nicht verändert wurden, hat er sich durch directe Experimente überzeugt, dass unter solchen Umständen die Ameisensäure völlig zerstört wird. (Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 289).

Die dabei entstehenden Producte sind natürlich Kohlensäure und Wasser und die dabei aufgefangene Kohlensäure gab ganz nahe die theoretisch erforderliche Menge, auch stimmte der verbrauchte Sauerstoff der Chromsäure gut damit überein.

Aus dieser Thatsache erklärt sich eine andere, dass man nämlich bei Darstellung der Ameisensäure, sei es durch Oxydation des Glycerins mit chromsaurem Kali, sei es durch Oxydation von Stärke, Zucker etc., bisweilen Ameisensäure gewinnt, bisweilen aber auch keine Spur derselben.

LIV.

Quantitative Analyse durch begrenzte Oxydation.

Bestimmung des dabei verbrauchten Sauerstoffs.

In dem weitern Verlauf ihrer Versuche, die wir früher mittheilten (dies. Journ. **101**, 94) haben Chapman und Smith dasselbe Verfahren angewendet auf die Oxydation der Milchsäure und Diäthoxalsäure (Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 173), jedoch mit einigen Abänderungen bezüglich der Wahl der Apparate in dem einen und andern Fall.

Bei der Oxydation der Milchsäure (als Barytsalz angewendet) mit einer 10procentigen Kalibichromatlösung erhielten sie 7,7 p.C. Kohlenstoff in der Gestalt von Kohlensäure. Diese Summe beträgt $^1/_3$ des Gesammt-Kohlenstoffgehalts der Milchsäure, die andern $^2/_3$ schieden in der Gestalt von Aldehyd aus, wie diess ja schon vor langer Zeit Liebig bei der Oxydation der Milchsäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure ebenfalls beobachtet hatte. Den indirecten Nachweis für die Bildung des Aldehyds führten die Vff. dadurch, dass sie eine bestimmte Menge milchsauren Baryts im zugeschmolzenen Rohr mit der Kalibichromatlösung behandelten und das Oxydationsproduct abdestillirten, wobei sie Essigsäure erhielten. Es befinden sich demnach nach den Vff. in der Milchsäure die Elemente so vertheilt, wie diess Frankland und Duppa angenommen haben, nämlich als in einer Oxalsäure, deren 1 Aeq. Θ durch Methyl und Wasserstoff vertreten ist

$\left.\begin{matrix}C\Theta H\Theta\\ C\Theta H\Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C(\Theta H_3 H)H\Theta\\ C\Theta H\Theta\end{matrix}\right\}$
Oxalsäure	Milchsäure

Die Diäthoxalsäure, welche die Vff. einer ähnlichen Oxydation unterwarfen, bereiteten sie auf eine bequemere und ausgiebigere Weise als Frankland und Duppa, indem sie in das Gemenge von Jodäthyl und Oxaläther höchst fein granulirtes Zink und ein wenig in Aether gelöstes Zinkäthyl eintrugen und höchst vorsichtig erst abkühlten, dann sehr mässig erwärmten und schliesslich destillirten. Der bei 175°

siedende diäthoxalsaure Aether wurde durch Kalilauge zersetzt, die Lösung durch Schwefelsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung der Säure durch Destillation vom Aether befreit, wobei die Säure als Syrup hinterblieb. Dieser gab im Exsiccator weisse Krystallmassen.

Bei der Oxydation der Diäthoxalsäure, welche in einem gewogenen Apparat vorgenommen wurde, um die entstehende Kohlensäure durch den Verlust zu ermitteln, stellte es sich heraus, dass vom Gesammtkohlenstoff $^1/_6$ in Gestalt von Kohlensäure wegging. Dabei destillirte in das Zwischengefäss eine gelbliche flüchtige sehr durchdringend riechende Flüssigkeit über, die 101° Siedepunkt und alle von Wanklyn für das Propion angegebenen Eigenschaften besass. Durch Oxydation in zugeschmolzenem Rohr lieferte sie Propionsäure und Essigsäure. Die Menge des erhaltenen Propions betrug 65,7 p.C. der angewandten Diäthoxalsäure, die Menge der aus ihm durch Oxydation erhaltenen gemischten Barytsalze der Propion- und Essigsäure 310,5 p.C. Da in diesem 50,94 p.C. Baryum enthalten sind und diese Menge 2 Aeq. H entspricht, so berechnet sich der Kohlenstoff des Propions in folgender Weise:

Barytsalze	310,5	darin	158,16 Ba
dem Ba entsprechendes Aeq. H	2,31	und	73,79 Θ
	312,81		231,95 Ba + Θ
ab Ba + Θ	231,95		
bleibt an CH_2	80,86		

$$\frac{CH_2 . 6}{7} = C = 69{,}30 \qquad \text{Ber. } 69{,}76$$

Die Diäthoxalsäure, $C_6H_{12}O_3$, welche nach Frankland und Duppa die Formel $C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\COHO\end{matrix}\right\}HO$ besitzt, entlässt also bei der Oxydation die Gruppe Oxatyl in Gestalt von Kohlensäure, die diäthylirte Oxatylgruppe in Gestalt von Propion. Und diess veranschaulicht sich so:

$$\begin{matrix}C(C_2H_5)_2(HO)\\CO(HO)\end{matrix} + O = H_2O + CO_2 + C(C_2H_5)_2O.$$

Ueberdiess haben die Vff. noch eine Elementaranalyse

des *Propions* angestellt, welche 69,58 p.C. Kohlenstoff (berechnet 69,76) ergab und beschreiben das über Chlorcalcium getrocknete Präparat mit folgenden Eigenschaften: blass strohgelb oder farblos, eigenthümlich duftig von Geruch, spec. Gew. = 0,8145 bei 0° C. (Wasser von + 4° = 1); 0,8015 bei + 15° C., Siedepunkt constant 101° C., wird nicht leicht von Oxydationsmitteln angegriffen. Löslich in etwa 24 Th. Wasser, mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether.

Dieses Oxydationsverfahren haben die Vff. weiterhin (Journ. Chem. Soc. ib. p. 296) auch auf andere Glieder der Milchsäurereihe angewendet und sie glauben aus ihren Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die nach Frankland und Duppa sogenannten primären Milchsäuren d. h. solche, die wie die Milchsäure Wasserstoff und ein Alkoholradical enthalten, bei der Oxydation neben Kohlensäure nur ein Aldehyd liefern, dass dagegen die sogenannten secundären Säuren d. h. solche, die zwei Alkoholradicale enthalten, Ketone liefern. Sie veranschaulichen diess durch die Gleichung

$$\left\{\begin{matrix} \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\\ \text{C}_m\text{H}_{2m+1}\end{matrix}\right\}\text{HO} \\ \text{COHO}\end{matrix}\right\} + \text{O} = \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\\ \text{C}_m\text{H}_{2m+1}\end{matrix}\right\}\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2.$$

Sind in dieser Gleichung m und n positive ganze Zahlen, so ist das Oxydationsproduct ein Keton, ist eines davon = 0, so entsteht ein Aldehyd. In den obigen Versuchen ergab sich, dass die Milchsäure, in welcher n = 1 und m = 0 ist, Aldehyd lieferte, die Diäthoxalsäure, in welcher n = 2 und m = n ist, Propion gab. Die Vff. haben noch ferner Versuche mit der *Dimethoxalsäure* und der *Aethmethoxalsäure* gemacht. Die erstere, in welcher m und n beide = 1 sind, gab Aceton; die zweite, in welcher n = 2 und m = 1 sind, lieferte ein Keton von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} = \text{C}\left\{\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_5\\ \text{CH}_3\end{matrix}\right\}\text{O}$ d. h. *Methylaceton*. Dieses Keton, welches schwer von einer Spur Propion (herrührend aus beigemengter Diäthoxalsäure) zu reinigen war, hatte einen starken propionähnlichen Geruch, 82—83° Siedepunkt, war farblos und ein wenig in Wasser löslich. Es verband sich mit Bisulfiten unter starker Wärmeentwick-

lung zu sehr leicht in Wasser löslichen und bei 100° zersetzbaren Verbindungen und wurde durch Kalibichromat zu blosser Essigsäure oxydirt. Alle diese Processe veranschaulichen sich so:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} \mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases}\mathrm{HO} \\ \mathrm{COHO}\end{matrix}\right\}}_{\text{Aethmethoxalsäure}} + \mathrm{O} = \underbrace{\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases}\mathrm{O}}_{\text{Methylaceton}} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2}$$

$$\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases}\mathrm{O} + \mathrm{O_3} = 2\mathrm{C_3H_4O_2}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} \mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases}\mathrm{HO} \\ \mathrm{COHO}\end{matrix}\right\}}_{\text{Dimethoxalsäure}} + \mathrm{O} = \underbrace{\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\end{cases}\mathrm{O}}_{\text{Aceton}} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2}.$$

Man besitzt demnach in den secundären Säuren der Milchsäurereihe Substanzen, aus denen auf sehr einfache Weise Ketone dargestellt werden können.

An den primären (oder normalen) Säuren der Milchsäurereihe dagegen hat man eine wichtige Thatsache kennen gelernt, welche vielleicht von grossem Werth sein dürfte für die Untersuchung der Probleme des Isomerismus innerhalb der fetten Säuren, die Thatsache nämlich, dass durch Oxydation zuerst ein Aldehyd mit 1 C weniger, als die Säure enthält, sich bildet und weiterhin aus diesem Aldehyd eine Säure mit demselben Kohlenstoffgehalt.

Eine derartige Untersuchung würde z. B. so angestellt werden können: man bereitet zuerst ein Bromsubstitut aus der Säure und führt dieses nach bekannter Art in die correspondirende Milchsäure über, bei der Oxydation letzterer wird sich dann das betreffende Aldehyd oder die Säure des letzteren ergeben, im Fall aber nicht die erwartete Regelmässigkeit der Constitution vorhanden ist, wird sich ein Keton u. s. w. ergeben. Giebt es beispielsweise 2 isomere Buttersäuren, von denen die eine aus $\begin{cases}\mathrm{CH_2.CH_2.CH_3}\\ \mathrm{COHO}\end{cases}$, die andere aus $\mathrm{CH}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{COHO}\end{cases}$ besteht, so wird bei Ueberführung in die betreffen-

den Milchsäuren die eine aus

$$\left\{\begin{matrix}\text{C}\text{H}_2\,.\,\text{C}\text{H}_2\,.\,\text{C}\text{H}_2\,.\,\text{H}\text{O}\\ \text{C}\text{O}\text{H}\text{O}\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{H}\text{O},\\ \text{C}\text{O}\text{H}\text{O}\end{matrix}\right.$$

d. i. Hydräthoxalsäure, die andere aus $\left\{\begin{matrix}\text{C}\left\{\begin{matrix}\text{C}\text{H}_3\\ \text{C}\text{H}_3\end{matrix}\right\}\text{H}\text{O}\\ \text{C}\text{O}\text{H}\text{O}\end{matrix}\right.$, d. i. Dimethoxalsäure bestehen. Von diesen würden bei weiterer Oxydation ausser Kohlensäure und Wasser die erstere Propionaldehyd, die letztere Aceton liefern.

Auch auf die Verbindungen der Benzoësäure mit Aethyloxyd und Methyloxyd hat Smith das obige Oxydationsverfahren angewendet (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 131) und gelangte zu dem Ergebniss, dass das benzoësaure Aethyloxyd ohne Kohlensäurebildung gradezu in Essigsäure und Benzoësäure verwandelt wird, dass das benzoësaure Methyloxyd ein wenig Kohlensäure giebt, sonst aber in Ameisensäure und Benzoësäure zerfällt.

Die einfache Art der Zerfällung jener Substanzen, durch deren Oxydation fette Säuren entstehen, wobei in den oben angeführten Fällen aus den einzelnen Producten die Berechnung des Gesammtkohlenstoffgehalts möglich war, gab Chapman Veranlassung, die Menge des bei solcher Oxydation verbrauchten Sauerstoffs zu ermitteln und in der That stimmen in den einzelnen Versuchen die gefundenen mit den berechneten Mengen sehr gut überein (Journ. Chem. Soc. 5, 227).

Zu diesem Zweck wendete der Vf. eine mittels Oxalsäure titrirte Lösung des Kalibichromats im Ueberschuss an und titrirte den nicht verbrauchten Antheil zurück. Die Titrirung geschah aber nicht in der gewöhnlichen Weise, sondern so, dass die bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Oxalsäure entweichende Kohlensäure in gewogenen Kali-Apparaten aufgefangen wurde.

Der Butteräther, welcher bei der Oxydation nur Butter- und Essigsäure liefert, gebraucht dazu 27,58 p.C. Sauerstoff, der Versuch ergab 27,71 p.C.

Das nach oben angegebener Weise gewonnene Propion,

welches bei der Oxydation nur Propion- und Essigsäure giebt, gebraucht dazu 55,81 p.C. Sauerstoff, der Versuch gab 55,901 p.C.

Die Diäthoxalsäure, wenn sie nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_3 + O_4 = CO_2 + H_2O + C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2$$

zerfällt, gebraucht 48,48 p.C. Sauerstoff, der Versuch gab 48,66 p.C.

LV.

Ueber die Basicität der Weinsäure.

Obwohl der vieratomige Charakter der Weinsäure durch ihre Entstehung aus der Bernsteinsäure einleuchtet, so ist doch die Frage, ob sie auch vierbasig sei, noch nicht völlig entschieden. Denn die Existenz von Salzen mit 4 At. Basis, welche neuerdings H. Schiff in dem Salz $C_4H_2Pb_2O_6$ und Frisch in dem Salz $C_4H_2Zn_2O_6 + {}^1/_2H_2O$ für die Tetrabasicität geltend machten, scheint noch anderer Deutung fähig zu sein, da ungewöhnliche Entstehungsweise und hohe Trockentemperatur jener Salze gerechte Bedenken dagegen aufkommen lassen, dass sie regelrechte vierbasige seien. Es hat daher W. H. Perkin von anderem Standpunkte aus die Anzahl der vertretbaren Wasserstoffatome zu ermitteln gesucht, indem er die Chloride von Säureradicalen auf den Aether der Weinsäure einwirken liess. (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 138).

Benzoylchlorid und Weinsäureäther. Wenn etwa gleiche Aequivalente Chlorbenzoyl und Weinsäureäther im Wasserbad digerirt und nachher mit Sodalösung gewaschen werden, so hinterbleibt ein klebriges Oel, welches aus Aether sich ebenso wieder ausscheidet, später aber unter Wasser nach einiger Zeit in farblosen Prismen krystallisirt. Sowohl das Oel wie die Krystalle bestehen aus

$$C_{15}H_{18}O_7 = (C_2H_5).C_4H_3(C_7H_5O)O_6$$

d. h. aus dem Aether einer Weinsäure, in welchem 1 At. H durch Benzoyl ersetzt ist. Der Vf. nennt diese Säure *Benzoweinsäure.* Ihr Aether ist eine weisse, pulverisirbare Masse, bei 64° C. schmelzend und erst lange nachher wieder erstar-

rend. In Wasser nur spärlich, in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich. Nicht ohne Zersetzung destillirbar. Durch Kalilauge unangreifbar, scheint er mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung sich zu verbinden. Mit alkoholischem Ammoniak zerlegt er sich in Benzoësäure, Benzotartramid, Tartramid und Alkohol.

In diesem Aether lässt sich ein zweites Atom Wasserstoff nicht durch Benzoyl ersetzen.

Auf Traubensäure wirkt Chlorbenzoyl analog ein und erzeugt den Aether der Benzotraubensäure, welcher bei 57° C. schmilzt und nicht krystallisirt.

Wird der benzoweinsaure Aether mit weingeistigem Kali im Ueberschuss behandelt, so erhält man Benzoësäure und Weinsäure, wenn aber die Einwirkung durch Anwendung verdünnter Aetherlösung und schwacher ungenügender Kalilösung gemässigt wird, so erhält man das Kalisalz der *Aethylbenzoweinsäure*, welches durch Salzsäure zerlegt die Aethersäure in Gestalt eines unter der Luftpumpe erstarrenden Oeles ausscheiden lässt. Die schönen Krystallbüschel, bei 100° getrocknet, besitzen die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_7 = \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} C_4H_3(C_7H_5O)O_6$. Sie lösen sich schwer in Wasser, äusserst leicht in Alkohol und Aether, reagiren in Lösung sauer und werden leicht durch Kali zersetzt, überhaupt scheinen ihre Salze sehr unbeständig zu sein.

Die Mutterlaugen von der Aethylbenzoweinsäure enthalten beträchtliche Mengen von Dessaigne's Benzoweinsäure.

Succinylchlorid und Weinsäureäther. Wenn 2 Aeq. des Aethers mit 1 Aeq. des Chlorids erhitzt werden, so lange noch Chlorwasserstoff entweicht, so entsteht der *Bernsteinweinsäureäther* $C_{20}H_{30}O_{14} = \begin{matrix} (C_2H_5)C_4 \\ (C_2H_5)C_4 \end{matrix} \left(\begin{matrix} H_3 \\ C_4H_4O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right) \begin{matrix} O_6 \\ O_6 \end{matrix}$ d. h. 2 Atome Weinsäureäther, in denen 2 At. H durch 1 At. Succinyl ersetzt sind. Er ist ein blassgelbes, sehr dickes Oel, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, neutral reagirend, leicht

durch alkoholische Kalilösung zersetzbar und nicht unzersetzt flüchtig.

Chloracetyl und Benzoweinsäureäther wirken bei 140° oder 150° C. so auf einander, dass noch 1 At. H aus dem Aether durch Acetyl ersetzt wird und man erhält den *Acetylbenzoweinsäureäther* $C_{17}H_{20}O_8 = (C_2H_5)_2 . C_4H_2(C_2H_3O)(C_7H_5O)O_6$ als ein dickes, sehr leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches durch weingeistiges Kali in Essigsäure, Benzoësäure, Weinsäure und Alkohol zerfällt.

Chloracetyl und Weinsäureäther, zu gleichen Aequivalenten gemischt, erhitzen sich und entwickeln schon bei gewöhnlicher Temperatur viel Chlorwasserstoff. Das Product ist der *Acetoweinsäureäther* $C_{10}H_{16}O_7 = (C_2H_5)_2 . C_4H_3(C_2H_3O)O_6$, eine Flüssigkeit von der Consistenz des Olivenöls, schwerer als Wasser, ein wenig löslich in Wasser, bitter schmeckend und nicht unzersetzt flüchtig.

Mit Natrium entwickelt der Aether Wasserstoff und bildet eine gummiähnliche Substanz, wahrscheinlich die Natriumverbindung.

Erhitzt man Weinsäureäther mit 2 Aeq. Chloracetyl, so gewinnt man ein krystallinisches Product, den Aether der *Diacetoweinsäure*, $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_2 . C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6$. Er löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich aus seiner weingeistigen Lösung in glänzenden langen Prismen aus, in Wasser löst er sich nur spärlich. Schmelzbar bei 67° C. erstarrt er nur schwierig und entwickelt dabei viel Wärme. Er siedet bei 294—298° C. und geht ohne viel Zersetzung über, vielleicht das einzige Weinsäurederivat, welches unzersetzt destillirt werden kann. Vom Natrium wird er nicht angegriffen und in ihm scheint aller typische Wasserstoff der Weinsäure ersetzt.

Analog dem vorigen entstehen auch aus der Traubensäure zwei neue Aether, nämlich der acetotraubensaure und diacetotraubensaure. Der erstere ist eine ölige, der letztere eine feste Substanz von 50,5° C. Schmelzpunkt und 298° C. Siedepunkt, fast unzersetzt destillirbar, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Beide sind den entsprechenden weinsauren isomer.

Chloracetyl und Weinsäure im Gewichtsverhältniss von 3 : 1 stundenlang erhitzt, geben ein krystallinisches Product: das *Anhydrid der Diacetoweinsäure*, $C_8H_8O_7 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_5$. Dasselbe schmilzt bei 126 — 127° C., erstarrt schön krystallinisch, siedet bei 250° C., zersetzt sich aber dabei und giebt Producte von dem Augenreiz wie Acroleïn. Langsam und mässig erhitzt sublimirt es in schönen kleinen Prismen. Aus Benzol, worin es ein wenig sich löst, scheidet es sich in schlanken, weissen Nadeln aus. Ballik scheint diese Säure auch dargestellt zu haben (dies. Journ. 74, 26). Ein analoges Anhydrid liefert die Traubensäure. Dasselbe schmilzt bei 126°, krystallisirt sehr gut und hat dieselbe Zusammensetzung wie das vorige.

Diacetoweinsäure entsteht aus dem Anhydrid, wenn dieses in warmem Wasser gelöst wird. Die verdampfte Lösung im Vacuo giebt gewöhnlich eine gummiartige deliquescente, stark saure Masse, die durch Erhitzen nicht wieder Anhydrid liefert, und mit Kalilauge erhitzt in Weinsäure und Essigsäure zersplittert. Wenn aus einer solchen Kalilösung, nachdem sie zuvor mit irgend einer Säure neutralisirt ist, die Weinsäure durch Kalksalz gefällt und das Kalksalz durch Schwefelsäure zersetzt wird, so liefert das Filtrat grosse Krystalle von Weinsäure, welche kein Krystallwasser enthalten und die Lösungen von Chlorcalcium oder salpetersaurem Kalk nicht fällen.

Mit den Basen bildet die Diacetoweinsäure Salze, welche 1 oder 2 Aeq. Metall enthalten, schwer zu reinigen und äusserst löslich sind.

Die neutrale *Kalium- und Natriumverbindung*, im Vacuo verdunstet, sind krystallinische Massen; das *saure Kalisalz*, $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} C_8H_8O_8$, ein krystallisches Pulver, nicht deliquescent, wie die vorigen. Das *Kalksalz* trocknet zu amorpher, zerreiblicher Masse ein. Das *Barytsalz* bildet feine Nadeln $C_8H_8BaO_8$, das *Kupfersalz* ein krystallinisches Pulver. Das Silbersalz, $C_8H_8Ag_2O_8$, bildet ein Magma kleiner seideglänzender Nadeln, die äusserst leicht in Wasser sich lösen und nur langsam vom Licht verändert werden. — Das Quecksilberoxydulsalz ist gallertartig und löslich in Essigsäure.

Ganz gleiche Producte erhält man aus dem Anhydrid der Diacetotraubensäure.

Durch Einwirkung von Natrium auf Weinsäureäther entstehen unter Wasserstoffentwicklung unkrystallisirbare Producte, welche wahrscheinlich (nach Menge des entwickelten Wasserstoffs beurtheilt) 1 und 2 At. Natrium gebunden halten.

Auf Grund der angeführten Thatsachen baut der Vf. folgende Schlüsse:

Wenn bei der 4atomigen Natur der Weinsäure sie auch 4basig ist, so muss ihre Aetherart eine 2basige Säure, Biäthylweinsäure sein; dann müssen die eben beschriebenen Verbindungen Biäthyltartrate sein, z. B. die Acetylverbindung: biäthylweinsaures Acetyl und dieses müsste dann ein Anhydrid darstellen, gleich dem Acetobenzoëanhydrid (essigsaures Benzoyl). Aber mit dieser Klasse von Verbindungen hat jene gar keine Aehnlichkeit, denn sonst würde sie durch Wasser und noch mehr durch Ammoniak in Essigsäure zersetzt werden, was nicht geschieht. Dasselbe gilt vom benzoweinsauren Aether, in welchem noch obendrein bei Behandlung mit Kali das Aethyl leichter abgespalten wird als das Benzoyl. Wäre dieses ein biäthylweinsaures Benzoyl, so würde es sich sofort in Weinsäureäther und benzoësaures Kali umsetzen. Ebensowenig giebt benzoweinsaurer Aether mit Ammoniak Benzamid.

Die Eigenschaften des Diacetoweinsäureanhydrids widersprechen ebenfalls dieser Annahme. Denn dasselbe nimmt schnell Wasser auf und bildet ohne Verlust an Acetyl eine wohl charakterisirte Säure. Und ebenso sind die Eigenschaften des weinsauren Aethers selbst dagegen, denn dieser reagirt neutral und bildet mit Basen keine Salze.

Es spielen also die 4 in der Weinsäure vertretbaren Atome Wasserstoff zu je 2 eine verschiedene Rolle, und diess ist am einfachsten erklärlich, wenn man die künstliche Bildung der Weinsäure aus der Bernsteinsäure nach Simpson (dies. Journ. 86, 187. 88, 325) ins Auge fasst. Indem die Bernsteinsäure aus Cyanäthylen entsteht $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2N_2\end{matrix}\right\} + 4H_2O = \begin{matrix}(COHO)_2\\C_2H_4\end{matrix} +$

2. NH_3) tritt, wenn sie bromirt wird, das Brom an die Stelle von 2 H des Aethylens

$$\left(\begin{matrix}(C\Theta H\Theta)_2\\ C_2H_4\end{matrix}\right\} + 4\,Br = \left.\begin{matrix}(C\Theta H\Theta)_2\\ C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Br_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} + 2HBr\Big).$$

Bei der Behandlung des bibrombernsteinsauren Silberoxyds mit Wasser treten an Stelle von 2Br 2HΘ und aus $\left.\begin{matrix}(C\Theta H\Theta)_2\\ C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Br_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} + 2H_2\Theta$ wird dann Weinsäure $\left.\begin{matrix}(C\Theta H\Theta)_2\\ C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\end{matrix}\right\}$. Demnach ist die Weinsäure eine zweibasige Säure, welche ausserdem 2 At. sogenannten alkoholischen Wasserstoffs enthält und diese sind es, welche in den obigen Verbindungen durch Säureradicale ersetzt wurden.

Jedes der Derivate des Weinsäureäthers hat daher den doppelten Charakter eines Aethers und eines Glykolhydrins und von der Weinsäure selbst den Charakter eines Anhydrids und eines Glykolhydrins. Diess zeigen folgende Formeln

$\left.\begin{matrix}(C\Theta Ae\Theta)_2\\ C_2H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\right\}$ Weinsaurer Aether

$\left.\begin{matrix}(C\Theta Ae\Theta)_2\\ C_2H_2\\ H\\ Bz\end{matrix}\right\}\Theta_2\right\}$ Benzoweinsaurer Aether

$\left.\begin{matrix}C\Theta H\Theta\\ C\Theta Ae\Theta\\ C_2H_2\\ H\\ Bz\end{matrix}\right\}\Theta_2\right\}$ Aethylbenzoweinsäure

$\left.\begin{matrix}(C\Theta Ae\Theta)_2\\ C_2H_2\\ Ac\\ Bz\end{matrix}\right\}\Theta_2\right\}$ Acetobenzoweinsaurer Aether

$\left.\begin{matrix}(C\Theta Ae\Theta)_2\\ C_2H_2\\ H\\ Ac\end{matrix}\right\}\Theta_2\right\}$ Acetoweinsaurer Aether

$\left.\begin{matrix}(C\Theta Ae\Theta)_2\\ C_2H_2\\ Ac\\ Ac\end{matrix}\right\}\Theta_2\right\}$ Diacetoweinsaurer Aether

$\left.\begin{matrix}(C\Theta H\Theta)_2\\ C_2H_2\\ Ac\\ Ac\end{matrix}\right\}\Theta_2\right\}$ Diacetoweinsäure

$\left.\begin{matrix}(C\Theta Ae\Theta)_2\\ C_2H_2\\ H\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta_2\right\}$ Natriumweinsaurer Aether

Wenn daher die Metallsalze mit 4 At. Base wirklich bestimmte Verbindungen sind, so sind sie Salze und Alkoholate, z. B. das Bleisalz: $\left.\begin{matrix}(C\Theta Pb\Theta)_2\\ C_2H_2\\ Pb_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Der Unterschied zwischen den Eigenschaften solcher Verbindungen, in denen basischer Wasserstoff durch Säureradicale vertreten ist, und solche, in denen alkoholischer Wasserstoff ersetzt ist, (falls eine Säure solchen besitzt), ist wichtig und muss namentlich bei solchen Substanzen scharf ermittelt werden, welche, wie die Alkohole der aromatischen Reihe, an und für sich Salze zu bilden vermögen.

LVI.

Neue Synthese der Ameisensäure.

Gewisse Speculationen, welche dem Vf. bei der Oxydation des Essigäthers durch zweifach-chromsaures Kali sich aufgedrängt hatten, veranlassten Chapman (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 133) zu Versuchen, ob sich nicht Ameisensäure durch directe Addition des Hydroxyls zu Kohlenstoff möchte gewinnen lassen.

In der That erhielt der Vf. in einer grossen Anzahl Proberöhren, die er zu diesem Zweck mit Kohle und einer Oxydationsmischung gefüllt hatte, zwar nur sehr wenig, aber doch so viel Ameisensäure, dass er 0,345 Grm. Barytsalz darzustellen und zu analysiren vermochte. Und daraus schliesst der Vf., dass bei jenem Process die Addition von $2.H\Theta$ zu Θ stattgefunden.

Als Kohle wählte der Vf. eine chemisch reine d. h. von Wasserstoff muthmaasslich völlig freie, als welche er theils ausgeglühten Lampenruss annahm, theils besonders darstellte, sowohl durch Verpuffen des Russes mit überschüssiger Kohle, wie auch durch Glühen von Natrium in Kohlensäuregas, wie auch durch Einwirkung des Natriums auf Schwefelkohlenstoff.

Als Oxydationsmischung diente krystallisirtes übermangansaures Kali mit so wenig Schwefelsäure, dass nicht alles Kali dadurch gebunden wurde. Dabei entsteht nach vollendeter Einwirkung eine schwach alkalische Flüssigkeit, aus der durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure die Ameisensäure abdestillirt wurde. Die Menge des übermangansauren

Kalis braucht höchstens 0,05 vom angewandten Kohlenstoff zu sein, kann aber auch nur halb so viel betragen. Wichtig ist es aber, dass die Schwefelsäure in richtigem Verhältniss zum Kalisalze gewählt werde.

Die Mischungen wurden in eine Anzahl Röhren vertheilt und Stunden lang gekocht, schliesslich wie oben behandelt.

Gelegentlich dieser Mittheilung erinnert sich A. Dupré (ib. p. 291) seiner früheren Versuche über Synthese der Ameisensäure, welche denen Chapman's ähnlich sind. Der Vf. meinte, dass, so wie aus schwefliger Säure und Natriumamalgam sich unterschweflige Säure bildet ($2.SH_2\Theta_3 + 2Na = SHNa\Theta_2 + SHNa\Theta_3 + H_2\Theta$), so könne sich auch aus Kohlensäure auf analoge Art Ameisensäure bilden ($2\text{C}H_2\Theta_3 + 2Na = \text{C}HNa\Theta_2 + \text{C}HNa\Theta_3 + H_2\Theta$).

Aber diese Versuche waren eben so resultatlos wie die, in denen Kohlensäure und Wasser mit Zink digerirt wurde. Dagegen erhielt der Vf. Spuren von Ameisensäure, als er nach Art der Bildung des unterschwefligsauren Natrons aus schwefligsaurem und Schwefel, kohlensaures Natron mit Kohle im Papin'schen Topf vierzehn Tage lang bei 100—150° digerirte. Niemals jedoch wurde so viel Ameisensäure gebildet, dass sich ein Salz daraus hätte darstellen und analysiren lassen.

LVII.

Oxydationen mittels Kohle.

Die bedeutende Absorptionskraft der Kohle für Gase und die Veränderungen, welche zwei gleichzeitig condensirte Gase erleiden, sind bisher wenig untersucht worden. Das Gesetz, welches Saussure aufstellt, dass ein Gas das andere in Kohle absorbirte austreibe und besonders dann, wenn letzteres weniger in Wasser löslich sei, als ersteres, scheint nach den unten erwähnten Versuchen nicht richtig. Cr. Calvert hat eine Reihe von Versuchen angestellt, zunächst mit der Absicht, zu erforschen, wie sich mit condensirtem Sauerstoff beladene Kohle zu anderen oxydablen Gasen verhält (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 293).

Zu diesem Zweck wurde ein graduirter Cylinder mit Sauerstoff gefüllt, 1 Cubikzoll frisch ausgeglühte Buchsbaumkohle, die zuvor mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen war, noch im rothglühenden Zustande eingebracht und nach 24 Stunden das andere Gas, dessen Verhalten man prüfen wollte, zugelassen. Dass bei der Condensation des Sauerstoffs in der Kohle keine Kohlensäure entsteht, davon überzeugte sich der Vf. zuerst. Die untersuchten Gase und ihr Verhalten gegen Sauerstoff war folgendes:

Feuchte schweflige Säure wurde sofort in Schwefelsäure verwandelt.

Feuchter Schwefelwasserstoff lieferte beträchtliche Mengen Schwefelsäure. Als in dem Cylinder mit 100 Vol. Sauerstoff durch Kohle 56 Vol. absorbirt waren und man die verschwundenen Raumtheile durch Schwefelwasserstoff ergänzte, so fanden sich am anderen Tage nur noch 28 Vol. Gas vor; es hatte demnach die Kohle in Summa 84 Vol. Sauerstoff absorbirt und 44 Vol. Schwefelwasserstoff.

Ammoniak scheint nicht oxydirt zu werden, wenigstens konnte keine Salpetersäure nachgewiesen werden, aber die Absorption des Gases war grösser bei Zusatz von Sauerstoff, als für sich allein.

Phosphorwasserstoff wurde zu Phosphorsäure oxydirt.

Methylalkohol erlitt eine Veränderung, insofern er nach dem Verweilen in der Kohle Silbersalze schnell reducirte, aber er reagirte nicht sauer und reducirte nicht Quecksilbersalze, deshalb bleibt es zweifelhaft, ob er theilweis in Ameisensäure übergegangen sei.

Aethylalkohol ebenso behandelt, lieferte beträchtliche Mengen Essigsäure, Amylalkohol gab Valeriansäure.

Aethylen liess ausser Wasser kein flüssiges oder festes Oxydationsproduct bemerken, als aber die Kohle mit Wasser gekocht wurde, entwichen grosse Mengen Kohlensäure. Es waren demnach das Aethylen völlig zu Wasser und Kohlensäure oxydirt.

Dieselben Producte lieferte Propylen, aber beim Amylen bildete sich, dem Geruch nach zu urtheilen, noch irgend eine Amylätherart neben Kohlensäure und Wasser.

Da der in der Kohle condensirte Sauerstoff als im flüssigen Zustand befindlich angenommen werden kann, so fragt sich, ob er zunächst nur als ein Lösungsmittel für die hinzugelassenen Gase auftritt und darnach erst die chemische Wirkung zwischen ihnen beginnt, oder ob die Kohle, nachdem sie Sauerstoff verdichtet hat, auch noch die anderen Gase zu verdichten vermag und beide alsdann in Gestalt von Flüssigkeiten sich mischen und auf diese Art leicht chemische Wechselwirkung zwischen ihnen eintreten kann. Der Vf. zieht die letztere Annahme vor und hofft sogar, später Experimente zu ihren Gunsten citiren zu können.

LVIII.

Ueber einige Varietäten von Orseilleflechten.

Die Widersprüche, welche Hesse in den Angaben über die wesentlichen farbegebenden Bestandtheile der Orseilleflechten von verschiedenen Ländern hervorgehoben (dies. Jour. **100**, 164), scheinen sich in Bezug wenigstens auf J. Stenhouse's frühere Mittheilungen (dies. Journ. **45**, 180) rücksichtlich der sogenannten Limaflechte aufzuklären. Was nämlich im Jahre 1848 unter der Bezeichnung „Flechte aus der Nachbarschaft von Lima und Valparaiso" von Stenhouse untersucht worden ist, war eine Roccella tinctoria, was aber heute als Limaflechte in den Handel kommt, ist Roccella fuciformis (Ach.). Nun stimmt das Resultat jener früheren Untersuchung mit der Annahme Hesse's überein, dass die eigentliche Roccella tinctoria die α-Orsellsäure, die Rocc. fuciformis dagegen nur Erythrin enthält. Ferner hat auch Stenhouse durch weitere Experimente die Muthmassung Gerhardt's bestätigt gefunden, dass nämlich sowohl α- wie β-Orsellinsäure identisch seien mit Schnack's Lecanorsäure (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 221).

So schwierig es sein mag, von den verschiedenen Handelswaaren der Orseilleflechten das Vaterland sicher zu ermitteln, so scheint doch so viel festzustehen, dass die Rocc.

fuciformis aus Lima, Angola, Zanzibar, Madagascar und Ceylon stammt, während Rocc. tinctoria nur vom Cap vert und den capandischen Inseln kommt.

Die neuen Versuche, welche Stenhouse mit Rocc. fucif. angestellt hat, beziehen sich auf die Darstellung des Erythrins und daraus des Oreins und einiger Aetherarten der Orsellinsäure.

Das Erythrin gewann der Vf. nach der schon früher angegebenen Methode mittelst Kalkmilch, schnelles Filtriren und sofortiges Zersetzen des Filtrats durch Salzsäure.

Das gewaschene Erythrin wurde durch Kochen mit Kalkmilch unter Abschluss der Luft in Orein und Erythrit zersetzt, das Filtrat durch Kohlensäure oder Schwefelsäure neutralisirt eingedampft und mittelst unreinen Benzols bei 110—150° das Orein siedend ausgezogen, wobei Erythrit und braune Farbstoffe zurückbleiben. Aus dem Benzol schüttelt man das Orcin mittelst Wasser ($^1/_{10}$ Volum) heraus. Der braune Rückstand giebt an kochendes Wasser Erythrit ab, welches beim Eindampfen auskrystallisirt und nach Waschen mit kaltem Weingeist ein paar Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird.

Halbchlorschwefel verwandelt Orcin in eine gelbe amorphe Verbindung, die in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Kohlensulfid und Chloroform unlöslich ist, in Alkalien unter theilweiser Zersetzung sich löst, und erhitzt zerstört wird.

Das durch längere Digestion des Erythrins mit absolutem Alkohol entstandene Gemenge von Orsellinäther, Pikroerythrin und harziger Materie befreit man am bequemsten vom Orsellinäther durch Kochen mit Benzol, worin die beiden anderen Substanzen völlig unlöslich sind. Beim Abdestilliren des Benzols scheidet sich der Aether in grossen Krystallen aus, die sehr rein sind, während durch Wasser die Trennung desselben vom Pikroerythrin nie vollständig gelingt. Daher kommt es auch, dass der Vf. angab, es bilde sich beim Kochen des Orsellinäthers mit Kalk ein wenig Erythrit, was bei reinem Aether nicht der Fall ist.

Wenn Orsellinäther in Wasser gelöst mit sehr verdünnter Chlorjodlösung im Ueberschuss behandelt wird, so entsteht

ein weisser Niederschlag von *bijodorsellinsaurem Aether*, $C_8H_5J_2(C_2H_5)O_4$, den man durch Lösen in heissem Schwefelkohlenstoff, später in Weingeist reinigt. Er krystallisirt in kleinen Nadeln, löst sich ziemlich gut in Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, nur sehr wenig in Wasser, schmilzt über 100° und zersetzt sich weiterhin. Auch die alkoholische Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit.

Auf analoge Art wie die genannten Aethylätherarten erhält man die entsprechenden Methylverbindungen. Der *bijodorsellinsaure Methyläther*, $C_8H_5J_2(CH_3)O_4$, ist in seinen Eigenschaften dem Aethyläther äusserst ähnlich.

Seine frühere Methode für die Ermittelung des farbegebenden Stoffs in den Orseilleflechten (Anwendung von Chlorkalk etc.) hat der Vf. dahin abgeändert, dass er die Flechten statt mit Kalkmilch mit verdünnter Natronlauge auszieht und diese Lösung so lange mit nitrirtem unterchlorigsauren Natron vermischt, als noch momentan vorübergehende Rothfärbung eintritt. Diess Verfahren ist besser, weil hier nicht, wie bei der Anwendung der Kalkverbiudung, ein unlöslicher Körper sich ausscheidet.

LIX.

Trisulfocarbonsäure-Acetonium *).

Von

E. Mulder.

Hlasiwetz**) erhielt durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton eine gelbgefärbte krystallinische Substanz, nach ihm $C_{30}H_{52}N_6S_9$. Nach Hlasiwetz ist darin Rhodan enthalten, weil nach Auflösung in 12HO, und nach Hinzufügung von HCl, mit Fe_2Cl_3 eine rothe Färbung entsteht. Indem nach Hlasiwetz C_3H_6O (Aceton) betrachtet werden kann als das Oxyd von C_3H_6, Acetonyl, so würde dieser Körper folgendermassen zusammengesetzt sein:

*) „Scheikundige Aanteekeningen" Deel I. Afl. 4. p. 176. Uitgegeven door E. Mulder.

**) Dies. Journ. 51, 357.

$$C_{30}H_{52}N_6S_9 = 2C_6H_{12}S,C_2H_4N_2S_3 + 4(C_3H_6,CNS),$$

d. h. er würde bestehen aus einer Verbindung von Schwefelcyanacetonyl C_3H_6,CNS, mit sulfocarbaminsaurem Acetonyl $C_2H_4N_2S_3,2C_6H_{12}S$ nach Hlasiwetz. Die folgenden Reactionen würden hierbei stattfinden:

I. $2C_3H_6O + 2H_2S = C_6H_{12}S + 2H_2O + 2S.$

II. $\underbrace{2C_2H_4N_2S_3}_{\text{Sulfocarbaminsäure nach Zeise}} = 2H_2S + 4CNHS.$

III. $4C_3H_6O + 2H_2S + 4CNHS = 4(C_3H_6,CNS) + 2S + 4H_2O.$

IV. $2C_6H_{12}S + C_2H_4N_2S_3 + 4(C_3H_6,CNS) = 2C_6H_{12}S \,.\, C_2H_4N_2S_3 + 4(C_3H_6,CNS).$

Städeler*) gab diesem Körper von Hlasiwetz eine andere Formel und einen anderen Namen.

Städeler deutet auf die folgende von Zeise gefundene Reaction hin:

$$2CS_2 + 4NH_3 = (NH_4)_2S,(S_2 + NH_4,CNS).$$

und hält dafür, dass der Körper von Hlasiwetz entsteht durch Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Aceton:

$$3C_3H_6O + (NH_4)_2S,CS_2 = 3H_2O + C_{10}H_{20}N_2S_3.$$

$C_{10}H_{20}N_2S_3$ betrachtet Städeler als $C_{10}H_{18}N_2S_2,H_2S$ und nennt $C_{10}H_{18}N_2S_2$ Carbothiacetonin. Die von Hlasiwetz für seinen Körper gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_{10}H_{20}N_2S_3$ gut überein. Hiermit aber ist der Beweis noch nicht geliefert, dass der erwähnte Körper entsteht durch Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Aceton, geschweige dass er die Constitution von Städeler besitzt, indem auch die Constitutionsformel von Hlasiwetz nicht widerlegt ist. Ich bemühte mich, den Körper von Hlasiwetz näher kennen zu lernen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers stimmte überein mit der von Hlasiwetz gefundenen, und stimmt also auch überein mit der Formel von Städeler.

Um die Constitution dieses Körpers näher zu prüfen, muss man die Einwirkung der verschiedenen Producte kennen, welche bei Einwirkung von NH_3 auf CS_2, auf Aceton entstehen.

Bei Einwirkung von NH_3 auf CS_2 entstehen zwar Körper

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 316.

$(NH_4)_2S,CS_2$ und CNS,NH_4. Nun kann $(NH_4)_2S,CS_2$ bei Verlust von H_2S leicht übergehen in $CH_2(NH_4)NS_2$ (sulfocarbaminsaures Ammonium), und dieses durch Verlust von H_2S in CNS,NH_4.

Man hat also mit drei Körpern zu thun, nämlich mit:

1) $(NH_4)_2S,CS_2$.
2) CNS,NH_4.
3) $CH_2(NH_4)NS_2$.

CNS,NH_4 wirkt nicht ein auf Aceton. $CH_2(NH_4)NS_2$ bildet damit einen neuen Körper, worüber unten Näheres.

Bei Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Aceton entsteht der Körper von Hlasiwetz, der sich allmählich aus der Auflösung [$(NH_4)_2S,CS_2$ ist nämlich auflöslich in Aceton] absetzt (die zurückbleibende Flüssigkeit lässt nach freiwilliger Verdunstung eine dickflüssige Masse übrig). Die Erklärung der Bildung dieses Körpers von Hlasiwetz, nämlich durch Einwirkung von Sulfocarbaminsäure auf Aceton fällt hiermit, indem auch H_2S bei gewöhnlicher Temperatur auf Aceton nicht einwirkt.

Aus dem Mitgetheilten folgt dagegen, dass der Körper von Hlasiwetz entsteht durch Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Aceton.

Bei Einwirkung von CS_2 auf Aldehydammoniak entsteht Carbothialdin $C_5H_{10}N_2S_2$:

$$2C_2H_4O + CS_2 + 2NH_3 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2H_2O.$$

Es war also nicht unmöglich, dass auch hier die Reaction sein sollte:

$$2C_3H_6O + CS_2 + 2NH_3 = C_7H_{14}N_2S_2 + 2H_2O.$$

Die gefundene Zusammensetzung des Körpers von Hlasiwetz stimmt jedoch nicht überein mit $C_7H_{14}N_2S_2$, und also muss man die Formel $C_{10}H_{20}N_2S_3$ festhalten.

Städeler betrachtete ihn als

$$C_{10}H_{20}N_2S_3 = C_{10}H_{18}N_2S_2,H_2S.$$

Bei Einwirkung aber von verdünnter oder starker Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, selbst auf diesen Körper in Pulver, wird kein H_2S frei, was doch der Fall sein müsste, wenn die Formel wäre $C_{10}H_{18}N_2S_2,H_2S$, denn dann müsste bei Einwirkung von HCl entstehen $C_{10}H_{18}N_2S_2,xHCl$. Der Name Carbothiacetonin für $C_{10}H_{18}N_2S_2$, würde leicht

denken lassen an einige Beziehung mit Thiacetonin, aber dieser letzte Körper hat die Formel $C_9H_{14}NS_2$. Unter dem Einfluss von Säuren entstehen dann auch aus dem Körper von Hlasiwetz keine Thiacetoninsalze. Vorausgesetzt, dass die Formel des Körpers von Hlasiwetz ist $C_{10}H_{20}N_2S_3$, so scheint nur eine Annahme in Hinsicht auf die wahrscheinliche Constitution übrig zu bleiben, nämlich, dass er ist:

$$C_{10}H_{20}N_2S_3 = (C_4H_{20}N_2)S,CS_2 = \left.\begin{matrix}\overset{II}{C}S \\ C_9H_{20}N_2\end{matrix}\right\}S_2,$$

Trisulfocarbonsäureacetonium (Schwefelkohlensäure-Schwefelacetonium). Der Körper von Hlasiwetz kann also betrachtet werden als $(NH_4)_2S,CS_2 = \left.\begin{matrix}\overset{II}{C}S \\ 2NH_4\end{matrix}\right\}S_2$, worin $2NH_4$ substituirt sind durch $C_9H_{20}N_2$, und die Bildung geschieht also:

$$(NH_4)_2S,CS_2 + 3C_3H_6O = (C_9H_{20}N_2)S,CS_2 + 3H_2O.$$

Jetzt würde auch das Verhältniss gegenüber HCl bei gewöhnlicher Temperatur erklärt werden. Denn $(NH_4)_2S,CS_2$ giebt:

$$(NH_4)_2S,CS_2 + 2HCl = H_2S,CS_2 + 2ClNH_4$$

und $(C_9H_{20}N_2)S,CS_2$:

$$(C_9H_{20}N_2)S,CS_2 + 2HCl = H_2S,CS_2 + 2HCl,C_9H_{18}N_2.$$

Bei Erwärmung wird H_2S frei:

$$(C_9H_{20}N_2)S,CS_2 + 2HCl = H_2S + CS_2 + 2HCl,C_9H_{18}N_2.$$

Die Base würde also Acetonin sein, dessen Bestehen früher von Städeler mitgetheilt ist, und erlangt sein bei Einwirkung von NH_3 auf Aceton, einen Körper, den jedoch Fittig nicht bekommen konnte *).

Um das Dasein dieses Körpers zu constatiren, bemühte ich mich, ihn durch Einwirkung von NH_3 auf Aceton zu erhalten. Wirklich bekam ich auf diese Weise oxalsaures Acetonin von einer Zusammensetzung übereinstimmend mit $\left.\begin{matrix}\overset{II}{C_2}O_2 \\ C_9H_{20}N_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2H_2O$, jedoch in sehr geringer Quantität, so dass ich mich nicht wundere, dass Fittig und Andere es nicht bekamen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **110**, 31.

Ist der Körper von Hlasiwetz $(C_9H_{20}N_2)S,CS_2$, so muss bei Einwirkung von HCl salzsaures Acetonin entstehen. Wirklich erlangte ich ein Salz $C_9H_{18}N_2,2HCl+H_2O$, mit $PtCl_2$ ein Doppelsalz bildend, sehr auflöslich in Wasser und Alkohol.

Durch Decomposition des Körpers von Hlasiwetz mit Oxalsäure unter Erwärmung entsteht oxalsaures Acetonin von der Formel

$$\left.\begin{matrix}C_2^{''}O_2\\C_9H_{20}N_2\end{matrix}\right\}O_2+2H_2O.$$

Das erste Salz unter dem Exsiccator getrocknet bildet eine amorphe farblose Masse; das letztere krystallisirt aus Alkohol in kleinen Krystallen mit schönem Glanze, und krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen Prismen. Fügt man der wässrigen Auflösung dieses letzteren ein wenig Salzsäure und $PtCl_2$ zu, so krystallisirt ein Doppelsalz in gelb gefärbten Prismen, sehr wahrscheinlich $C_9H_{20}N_2,Cl_2,PtCl_2$.

Wird der wässerigen Auflösung KHO hinzugesetzt, geschüttelt mit Aether, und die allererste Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so bleibt eine gelb gefärbte Flüssigkeit zurück, sich leicht zersetzend, alkalisch reagirend, welche vielen Stickstoff enthält. Es war jedoch nicht möglich, Acetonin in diesem Zustande zu erlangen, dazu ist sie zu wenig stabil.

Aus dem Vorhergehenden würde man leicht meinen, den Schluss ziehen zu dürfen, der Körper von Hlasiwetz sei:

$$(C_9H_{20}N_2)S,CS_2=\left.\begin{matrix}C^{''}S\\C_9H_{20}N_2\end{matrix}\right\}S_2,$$

es steht dem aber die Rhodanreaction entgegen. Schon bei Erhitzung mit Fe_2Cl_3 entsteht diese Reaction. Bei Zersetzung mit Ammoniak, Verdampfung, Zufügung von Wasser und Filtration, hat man CNS,NH_4 in Auflösung. Diese Reaction kann keiner Beimischung einer in Wasser auflöslichen CNS-Verbindung zugeschrieben werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Rhodans, das in dem Körper von Hlasiwetz vorhanden ist, sei es als wirklicher Bestandtheil oder als Verunreinigung oder durch Zersetzen

daraus entstanden, wurde eine bestimmte Quantität bei Erwärmung mit $KHO,ClNH_4$ zersetzt, eingedampft, das zurückbleibende mit Wasser behandelt, filtrirt, präcipitirt mit schwefelsaurem Kupferoxydul und das CNS,Cu_2 auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Man überzeugte sich von der Reinheit des CNS,Cu_2. Die Quantität CNS betrug auf $C_{10}H_{20}N_2S_3$ 1 CNS und stimmt also nicht überein mit der Formel von Hlasiwetz.

Städeler sagt, dass nach der Formel $C_{10}H_{20}N_2S_3$ der Körper von Hlasiwetz betrachtet werden könnte als

$$C_9H_{19}NS_2,CNSH,$$

nämlich als rhodanwasserstoffsaures Thiacetonin. Bei Einwirkung von HCl entsteht aber kein salzsaures Thiacetonin, indem Thiacetonin nach Städeler ziemlich stabil sein würde.

Wäre der Körper von Hlasiwetz $C_9H_{19}(CNS)NS_2$, so würde die Entstehung von Acetonin nicht zu erklären sein, da diese N_2 enthält. Es scheint also nichts übrig zu bleiben, als den Körper von Hlasiwetz zu betrachten als

$$\left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{C}S \\ C_9H_{20}\overset{\text{II}}{N}_2 \end{matrix}\right\} S_2,$$

und die Frage ist jetzt die CNS-Bildung zu erklären.

$(NH_4)_2S,CS_2$ geht leicht über in $CH_2(NH_4)NS_2$, und dieses in CNS,NH_4:

$$(NH_4)_2S,CS_2 - H_2S = CH_2(NH_4)NS_2.$$
$$CH_2(NH_4)NS_2 - H_2S = CNS,NH_4.$$

Bei Erhitzung in wässeriger Auflösung entsteht CNS,NH_4, noch leichter bei Anwesenheit von KHO.

Der Körper von Hlasiwetz kann nun betrachtet werden als $(NH_4)_2S,CS_2$, worin 2 NH_4 substituirt sind durch $C_9H_{20}N_2$, welcher durch KHO unter Erwärmung zersetzt wird, unter Entweichung von NH_3. Es kann also im Moment wiederum $(NH_4)_2S,CS_2$ entstehen, das sogleich bei Wärme und KHO durch $CH_2(NH_4)NS_2$ und CNS,NH_4 in CNS,K übergeht.

In dem Körper von Hlasiwetz ist also kein Rhodan vorhanden, diess aber entsteht z. B. unter dem Einflusse von

Wärme und KHO. Es hat also nicht die Formel von Hlasiwetz, noch ist es schwefelwasserstoffsaures Carbothiacetonin, noch rhodanwasserstoffsaures Thiacetonin, aber

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{II}}{C}S \\ C_9H_{20}N_2\end{matrix}\right\}S_2,$$ Trisulfocarbonsäure-Acetonium.

In alkoholischer Auflösung zeigt es dann auch die Reactionen des $(NH_4)_2S,CS_2$. Bei Präcipitation dieser mit HgCl unter Erwärmung kommt Salzsäure-Acetonin in Auflösung.

Es sei mir erlaubt noch einige Eigenschaften des Körpers von Hlasiwetz mitzutheilen. Er ist auflöslich in Aceton und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Er kann mit Alkohol (in einem Probirröhrchen) lange gekocht werden, ohne Bildung von gefärbten Producten, wovon Hlasiwetz spricht. Er ist auflöslich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Färbung. Wird die Auflösung in Wasser gethan, so setzt sich ein gelbgefärbter Körper ab. Von Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wird es allmählich, von concentrirter Salpetersäure heftig oxydirt. Bei Erhitzung mit Ammoniak entstand neben CNS,NH_4 ein leicht gelbgefärbter Stoff, welcher 17,6 p.C. N enthielt. Bei Zersetzung mit Salzsäure entstand neben $C_9H_{18}N_2,2HCl$ noch ein farbloses krystallinisches Product, welches 16 p.C. N enthielt.

Bei Erhitzung des Körpers von Hlasiwetz als Pulver mit Wasser wird es zersetzt in Zersetzungsproducte von Aceton, H_2S etc., in wässeriger Auflösung ist CNS,NH_4. Im Contact mit CS_2 bekommen die trüben Krystalle glänzende Flächen; in der Luft werden sie wiederum trüb, wahrscheinlich als Folge einer Zersetzung unter Freiwerden von H_2S, welche Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt findet.

Als Folge des Vorhergehenden habe ich mit dem Studium der Körper begonnen, welche bei Einwirkung von $CH_2(NH_4)NS_2$ und $(NH_4)_2S,CS_2$ auf Acetaldehyd und Benzaldehyd entstehen. Schon jetzt kann ich mittheilen, dass *Carbothialdin* und *der Körper von Quadrat* (nach ihm CNS,C_7H_5), *sulfocarbaminsaure Salze* sind von noch nicht abgesonderten Basen.

Zu der Einwirkung von $(NH_4)_2S,CS_2$ und $CH_2(NH_4)NS_2$ auf Acetone und Aldehyde hat man eine Methode, um Basen zu bekommen.

LX.

Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze.

Von

Dr. Friedrich Goppelsröder.

(Der physik.-chem. Section der schweiz. Naturforscherversammlung in Neuschâtel im Sommer 1866 mitgetheilt.)

Bei der Untersuchung einer grünen Dampfdruckfarbe für Wolle, wie sie in der Druckerei der Herren Köchlin und Baumgartner in Lörrach gemischt und angewandt wird, und welche aus einer Mischung von *Kubaholzthonerdelack* mit *Indigocarmin*, *Alaun*, *Oxalsäure* und *Senegalgummi nebst der nöthigen Menge Wassers* bestand, hatte ich Gelegenheit, eine prachtvolle Fluorescenzerscheinung wahrzunehmen und ist es mir gelungen, eine Substanz zu gewinnen, welche zu den am schönsten fluorescirenden der bis jetzt bekannt gewordenen gehört, ja welche dieselben an Intensität wahrscheinlich übertrifft.

I. Darstellung aus der grünen Dampfdruckfarbe.

Als die erwähnte grüne Dampfdruckfarbe mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade digerirt und der alkoholische Auszug abfiltrirt wurde, zeigte das Filtrat im auffallenden Licht prachtvoll dunkelgrün intensive Fluorescenz und im durchscheinenden Lichte dunkelgranatrothe Färbung. Ebenso verhielt sich der zweite hellere Auszug; überall, wo die Wand des Becherglases von einem Tröpfchen der Flüssigkeit benetzt war, fluorescirte sie prachtvoll grün. Bei Verdünnung des concentrirten Auszugs mit absolutem Alkohol verlor er seine granatrothe Farbe im durchscheinenden Licht und wurde schliesslich grün, weshalb der dritte verdünnte alkoholische Auszug im durchscheinenden Licht grün aussah.

Beim Stehenlassen des alkoholischen Auszugs schied sich

nach einiger Zeit Indigocarmin aus, vollkommen aber nur beim Schütteln desselben mit Aether. Die vom Indigocarmin abfiltrirte Flüssigkeit zeigte die ursprüngliche prachtvolle grüne Fluorescenz, war aber im durchscheinenden Licht hellgrün und nicht mehr granatroth wie vorher. Bei nochmaligem Schütteln mit Aether schied sich kein blauer Farbstoff mehr aus; dessen Entfernung war daran zu erkennen, dass auf einem während mehrerer Stunden und bloss einige Linien tief in die Lösung getauchten Papierstreifen keine blaue Schicht entstand, während ein zweiter Streif, welcher in die ursprüngliche, nicht mit Aether geschüttelte, alkoholische Flüssigkeit eingetaucht war, nachher eine deutliche blaue Schicht unter der obersten farblosen Schicht zeigte.

Nach Verdampfen der ätherisch-alkoholischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade hinterblieb ein olivengrüner Rückstand. Dieser löste sich in absolutem Alkohol, in Aether, in Methyl- und Amylalkohol mit intensiver dunkelgrüner Fluorescenz, während Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff beim Schütteln damit sich nur schwachgelblich ohne Fluorescenz färbten; beim Schütteln des Rückstandes mit kaltem destillirten Wasser färbte sich dieses gelb mit Fluorescenz; das nach dieser Behandlung unlöslich gebliebene löste sich in kaltem Alkohol braungelb mit Fluorescenz. Beim Auskochen ebendesselben Rückstandes mit destillirtem Wasser färbte sich dieses gelb und nahm grüne Fluorescenz an.

Wurde die grüne Druckfarbe mit destillirtem Wasser gekocht und der wässerige Auszug filtrirt, so schied sich beim Schütteln des Filtrats mit Aether blauer Indigofarbstoff aus, während die Lösung schön grün fluorescirte und nach dem Verdampfen einen olivengrünen bis dunkelbraunen Rückstand hinterliess, welcher sich in absolutem Alkohol mit granatrother Farbe im durchscheinenden, mit prächtig grüner Fluorescenz im reflectirten Licht löste.

II. Darstellung aus dem gelben Kubaholzthonerdelack.

1) Der Lack löste sich zum grössten Theile in verdünnter kochender Salzsäure mit goldgelber Farbe und mit grüner Fluorescenz auf. Nach dem Erkalten schied sich ein gelber

Körper aus, welcher sich auf Zusatz von Alkohol wieder, und zwar mit Fluorescenz, löste. Das in in der kochenden verdünnten Salzsäure ungelöste war gelb und löste sich in mit wenig Salzsäure versetztem Alkohol mit prächtiger Fluorescenz auf.

2) Mit destillirtem Wasser ausgekocht, löste sich nur sehr wenig auf; der bräunlichgelbe Auszug fluorescirte nicht, zeigte jedoch nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure schwache Fluorescenz. Der filtrirte Auszug hinterliess einen bräunlichen Rückstand, welcher mit Alkohol so lange auf dem Wasserbade digerirt wurde, als sich noch etwas löste; das alkoholische Filtrat war gelbbraun und fluorescirte schön grün.

3) Das in Wasser unlösliche färbte Alkohol goldgelb mit spurenweiser Fluorescenz; der alkoholische Auszug wurde durch einige Tropfen Salzsäure grün fluorescirend und heller gelblich; die Fluorescenz verschwand aber wieder auf Zusatz von Ammoniak, und es trat wieder lebhaft goldgelbe Färbung ein.

4) Das in Alkohol unlösliche gab mit Alkohol und etwas Salzsäure digerirt eine prächtig grüne fluorescirende, im durchscheinenden Licht dunkelgranatrothe Lösung, welche durch destillirtes Wasser bedeutend verdünnt werden kann und dennoch prachtvoll fluorescirt, während die Farbe im durchscheinenden Licht hellgoldgelb wird.

5) Der Kubalack löste sich in wässeriger Lösung von Aetznatron dunkelgranatroth und mit grüner Fluorescenz, welche aber weder in Schönheit noch in Intensität mit dem oben erwähnten prachtvollen Grün verglichen werden kann. Nach Neutralisation mit Salzsäure entstand ein bräunlichgelber Niederschlag, dessen Filtrat gelb und stark grün fluorescirend war; dieser Niederschlag löste sich in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure zur gelbbraunen prachtvoll fluorescirenden Flüssigkeit auf. Wie Aetznatronlösung verhielt sich Ammoniakflüssigkeit.

III. Darstellung aus dem Kubaholze.

Das Kubaholz ist die beste Sorte Gelbholz des Färbermaulbeerbaumes, *Morus tinctoria*. Das zu meinen Versuchen

angewandte war fein geraspeltes aus der Farbholzmühle und Extractfabrik des Herrn R. Geigy in Kleinbasel. Es wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgekocht, als sich noch etwas darin löste; die filtrirten Auszüge wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand, das feste Extract, zeigte folgendes Verhalten:

1) Das rothbraune Pulver wurde mit kochendem Alkohol digerirt; der filtrirte Auszug war im durchscheinenden Licht dunkelgranatroth, im reflectirten dunkelgrün fluorescirend. Diese Fluorescenz war jedoch nicht so schön wie die am Auszuge der Druckfarbe und des Kubaholzlacks beobachtete; sie verschwand durch Zusatz von Salzsäure und kam nach sorgfältiger Neutralisation der Säure wieder zum Vorschein.

Nachdem das Extract nochmals mit kochendem Alkohol erschöpft war, welcher sich weit heller und weit weniger fluorescirend färbte, wurde der ungelöst gebliebene Rückstand mit Alkohol und etwas Salzsäure digerirt, wodurch er schon in der Kälte, schneller in der Wärme fast ganz aufgelöst wurde. Diese stark saure Flüssigkeit fluorescirte nur spurenweise bei gelbbrauner Farbe im durchscheinenden Licht; die Fluorescenz erschien aber nach Neutralisation mit Ammoniak.

Der mit noch mehr Alkohol versetzte stark verdünnte gelbbraune und nur spurenweise fluorescirende Auszug erhielt durch Alaunlösung prachtvolle grüne Fluorescenz wie die am Uranglase beobachtete (besser nach Filtration des sich ausscheidenden Alauns wahrzunehmen), während seine Farbe im durchscheinenden Licht unverändert blieb. Die durch Alaun wach gerufene Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure nicht aufgehoben; wohl aber durch Natron- oder Kalilösung, welche bis zur Wiederauflösung des entstandenen Thonerdehydrats zugesetzt wurden.

Wie Alaun wirkten auch salzsaure, essigsaure und schwefelsaure Thonerde.

2) Beim Schütteln des Extractpulvers mit Aether entstand ebenfalls ein im reflectirten Licht grün fluorescirender Auszug, welcher durch genannte Thonerdesalze eine prachtvolle grüne Fluorescenz annahm.

3) Beim Schütteln des Extractes mit Amylalkohol ent-

stand eine wenn verdünnt braungelbe, wenn concentrirt schön dunkelgranatrothe Flüssigkeit, welche ebenfalls fluorescirte und sich wie folgt verhielt:

a) durch Salzsäure verschwand die Fluorescenz, und kam wieder nach Neutralisation mit Ammoniak;

b) durch Zusatz von Alaunlösung wurde sie prachtvoll grün fluorescirend, ähnlich dem Uranglase; diese Fluorescenz wurde durch Zusatz von Salzsäure schwächer, durch einen grossen Ueberschuss verschwand sie total, kam aber wieder durch sorgfältige Neutralisation mit Ammoniak; durch einen Ueberschuss von Natron- oder Kalilösung und von Ammoniak wurde sie aufgehoben, während die Flüssigkeit im durchscheinenden Licht gelbbraune Farbe annahm; durch nachherige sorgfältige Neutralisation der alkalischen Basen mit Salzsäure kam die Fluorescenz wieder.

Wie die Lösung in Amylalkohol verhielt sich auch diejenige des Extracts in Methylalkohol.

Wenn man die Methyl- oder Amylalkohollösung mit Alkohol bedeutend verdünnt, so dass sie hellgelb wird und nur noch spurenweise fluorescirt, so erscheint auf Zusatz der erwähnten Thonerdesalze lebhafte schöne grüne Fluorescenz. Man braucht bloss von dem durch Alaunlösung entstehenden Alaunniederschlage abzufiltriren, um eine prächtig grün fluorescirende Lösung zu Versuchen zu besitzen. Selbst beim Hineinwerfen von fester salzsaurer Thonerde in die Extractlösung nimmt diese die Fluorescenz an.

4) Der wässerige Auszug des Extracts fluorescirte nicht, nahm aber auf Zusatz von Alaunlösung schöne grüne Fluorescenz an, während er im durchscheinenden Licht heller, resp. goldgelb, wurde. Gleichzeitiger Zusatz von Alkohol erhöht die Intensität und Schönheit der Fluorescenz.

Im Kubaholze finden sich hauptsächlich zwei Stoffe, welche von ganz besonderem Interesse sind, die Moringerbsäure oder das Maclurin, wie sie Hlasiwetz und Pfaundler genannt haben, und das Morin. Ich musste natürlich meine Aufmerksamkeit auf diese beiden Körper lenken und stellte sie nach der in Ch. Gerhardt's Lehrbuche der organischen

Chemie beschriebenen Methode dar. Schon in Gerhardt findet sich angegeben, dass die concentrirte ätherische Lösung der Moringerbsäure im durchfallenden Lichte gelbbraun, im auffallenden grünlich sei. Von prachtvoller Fluorescenz wie die hier beschriebene ist aber dort keine Rede. Ich habe nun die nach Gerhardt's Vorschrift dargestellte Moringerbsäure mehrmals aus ihrer wässrigen Lösung umkrystallisirt. Schon ihre Lösung in Methylalkohol fand ich grün fluorescirend; die Fluorescenz wird prachtvoll durch Zusatz von Alaunlösung; durch Silbernitratlösung und einige Tropfen Ammoniak wurde die Lösung beim Kochen dunkler und sehr stark graubräunlich fluorescirend, selbst bei starker Verdünnung. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen des Morin fluorescirten nicht, wohl aber zeigte sich in dessen alkoholischer Lösung durch Silbernitratlösung Reduction und in der vom Silber abfiltrirten Flüssigkeit grauolivengrünliche Fluorescenz, welche selbst nach Monaten nicht verschwand.

Erst nach Beendigung der mit der Druckfarbe, dem Kubaholzlacke und dem Kubaholze angestellten Versuche kamen mir die sehr interessanten und ausführlichen Aufsätze von H. Hlasiwetz und L. Pfaundler (dies. Journ. **90** und **94**) *über das Morin und das Maclurin* zu Gesicht, worauf ich wiederum diese beiden Körper, dieses Mal streng nach dieser beiden Herren Methode darzustellen begonnen habe, um mit den dabei zu gewinnenden ganz reinen Substanzen Versuche anzustellen.

In dem Aufsatze Bd. **94** findet sich eine Beobachtung erwähnt, welche sich zwar weder auf das Morin noch auf das Maclurin bezieht, wohl aber hier Erwähnung verdient. Die beiden Herren sagen nämlich dort vom Isomorin, das sie aus Morin dargestellt haben: „Charakteristisch für diese rothen Krystalle ist ein höchst intensiver Dichroismus, den ihre alkoholische Lösung zeigt, wenn man sie mit etwas Alaunlösung versetzt. Besonders in grosser Verdünnung erscheint die Flüssigkeit dann mit der gelben Farbe und dem grünen Reflexe des Uranglases."

Beim mechanischen Mischen der näheren Bestandtheile der grünen Druckfarbe, sowie bei der Darstellung des Kuba-

holzthonerdelacks, und bei der Darstellung des Kubaholzextracts möchte sich wohl schwerlich Isomorin bilden, wesshalb die von mir beobachtete Fluorescenz diesem Körper nicht zugeschrieben werden kann, um so mehr als schon die Auszüge des Kubaholzes schwache Fluorescenz zeigen und auf Zusatz von Thonerdesalzen prachtvolle grüne dem Uranglase ähnliche Fluorescenz annehmen. Wenn man fein geraspeltes Kubaholz in der Kälte mit Aethyl- oder Methyl- oder Amylalkohol oder mit Aether schüttelt, so zeigen die gelb gefärbten Auszüge schwache grüne Fluorescenz; setzt man hierauf essigsaure oder salzsaure oder schwefelsaure Thonerde oder Alaunlösung zu, so erscheint sofort die oben besprochene prachtvolle grüne Fluorescenz.

Ich begnüge mich für dieses Mal damit ein Mittel an die Hand gegeben zu haben, um sich in wenigen Minuten eine stark fluorescirende Flüssigkeit verschaffen zu können. Nähere Mittheilungen über die Fluorescenz der chemisch reinen eigentlich wirksamen Substanz werde ich in kurzer Zeit mitzutheilen im Stande sein.

Ich schliesse mit der Bemerkung, dass nach Versuchen, welche Herr Hofrath Prof. Müller in Freiburg i. B. angestellt hat, wenn man das Spectrum durch die in einem Glastroge enthaltene Flüssigkeit auffängt, die Fraunhofer'schen Linien von F bis gegen N hin mit einer Schärfe sich zeigen, wie bei keiner andern Flüssigkeit, namentlich auch viel schärfer als beim Uranglase, was wohl vorzugsweise daher rühren mag, dass die ganze Fluorescenzwirkung auf die äusserste Oberfläche concentrirt ist, so dass sie nirgends auch nur $^1/_2$ Mm. tief in die Flüssigkeit eindringt.

LXI.

Ueber *Aesculus Hippocastanum* L.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 55. Bde. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Mai 1867.)

Die besonderen Bestandtheile*), welche die verschiedenen Gewebe von *Aesculus Hippocastanum* in verschiedenen Entwicklungsepochen enthalten, lassen sich alle auf eine Fundamentalreihe von Verbindungen zurückführen, die ich mit dem Namen der Aesciglykolreihe bezeichnen will. Einige Glieder dieser Reihe sind bis jetzt in dieser Pflanze noch nicht nachgewiesen worden, können aber aus dem in der Pflanze Enthaltenen dargestellt werden. Wir finden die Glieder der Aesciglykolreihe theils als solche in Verbindung mit anderen Körpern, theils in homologe Substanzen umgewandelt, oder durch Substitution von Wasserstoff durch elektronegative Radicale in ihrer Zusammensetzung verändert. Der Ausgangspunkt der Reihe ist das Aesciglykol, ein zweiatomiger Alkohol = $C_{14}H_{10}O_4$ entsprechend dem Glykol = $C_4H_6O_4$. Die correspondirenden Glieder beider Reihen unterscheiden sich durch zehn Atome Kohlenstoff und vier Atome Wasserstoff von einander.

Ich setze beide Reihen neben einander.

Glykol	= $C_4H_6O_4$	Aesciglykol	= $C_{14}H_{10}O_4$
Glykolal	= $C_4H_4O_4$ **)	Aesciglykolal	= $C_{14}H_8O_4$
Glykolsäure	= $C_4H_4O_6$	Aesciglykolsäure	= $C_{14}H_8O_6$
Glyoxal	= $C_4H_2O_4$	Aesciglyoxal	= $C_{14}H_6O_4$
Glyoxalsäure	= $C_4H_2O_6$ ***)	Aesciglyoxalsäure	= $C_{14}H_6O_6$
Oxalsäure	= $C_4H_2O_8$	Aescioxalsäure	= $C_{14}H_6O_8$.

*) Unter besonderen Bestandtheilen verstehe ich diejenigen, welche nicht in allen Vegetabilien vorkommen, wie Cellulose, Eiweiss u. s. w.

**) Glykolal nenne ich den Aldehyd der Glykolsäure, isomer mit Essigsäure.

***) Glyoxalsäure von Kekulé, sogenannte Glyoxylsäure von Debus.

Das Aesciglykol findet sich umgewandelt in das homologe Aescigenin = $C_{24}H_{20}O_4$ in den Samen, das Aesciglyoxal in der Form von Aesculetin = $C_{18}H_6O_8$, durch Substitution von zwei Aequivalenten Wasserstoff durch Formyl abgeändert, die Aesciglyoxalsäure in Verbindung mit Phloroglucin als Gerbstoff der Rosskastanie. Die Aesciglykolsäure hat Hlasiwetz durch Behandlung von Quercetin mit Natriumamalgam erhalten. Die Aescioxalsäure erhält man durch Einwirkung von Alkalien auf Aesculetin und ebenso aus dem Aesculetin das Aescorcin = $C_{18}H_8O_8$, das Aesciglykolal ist, in dem zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente Formyl ersetzt sind.

Das mit dem Aesciglykol homologe Aescigenin findet sich in Form von drei verschiedenen Verbindungen in den Cotyledonen der Samen. Diese drei Körper sind die Aescinsäure, das Argyraescin und das Aphrodaescin. In der Sitzung vom 24. April 1862 habe ich der k. Akademie eine Untersuchung der reifen Samen der Rosskastanie vorgelegt. Die in dieser Untersuchung angeführten, zahlreichen Analysen zeigten mit wenig Ausnahmen einen geringeren Wasserstoffgehalt als den nach den aufgestellten Formeln berechneten. Die Annahme der Formel $C_{48}H_{38}O_8$ für das Aescigenin machte es nothwendig, bei der Spaltung des Argyraescin, Aphrodaescin und der Aescinsäure ausser der Bildung von Zucker, die sich leicht constatiren liess, auch die Entstehung eines Körpers anzunehmen, der vom Zucker sich durch ein Minus von 2 Atomen Sauerstoff unterscheidet. Da dieser Körper nicht dargestellt werden konnte, habe ich zu dem Worte Mannitan in der erwähnten Abhandlung stets ein Fragezeichen gesetzt. Diese Annahme wird ganz überflüssig und die Missstimmung der Analysen im Wasserstoffgehalte fällt weg, wenn man $C_{24}H_{20}O_4$ als die Formel des Aescigenin aufstellt. Die Zusammensetzung der essigsauren Verbindung dient dieser Formel zur Bestätigung und die Zusammensetzung der Aescinsäure und des Argyraescins wird bedeutend dadurch vereinfacht. Ich setze hier den vereinfachten Formeln dieser Körper die unentbehrlichsten analytischen Daten aus der erwähnten Abhandlung bei.

Argyraescin = $C_{54}H_{42}O_{24}$ (bei 130° C. getrocknet).

	Ber.	Gef.
C_{54}	58,06	57,82
H_{42}	7,53	7,70
O_{24}	34,41	34,48
	100,00	100,00

Säuren spalten in wässriger Lösung das Argyraescin in Zucker und Argyraescetin.

$$C_{54}H_{42}O_{24} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{42}H_{30}O_{12}.$$

Argyraescetin.

	Ber.	Gef.
C_{42}	66,67	66,48
H_{30}	7,94	8,16
O_{12}	25,39	25,36
	100,00	100,00

Argyraescin wird durch Behandlung mit Kali in propionsaures und aescinsaures Kali zerlegt.

$$C_{54}H_{42}O_{24} + 2KHO_2 = C_6H_5KO_4 + C_{48}H_{39}KO_{24}.$$

Aescinsaures Kali (saures).

	Ber.	Gef.
C_{96}	53,43	53,28
H_{79}	7,33	7,53
O_{47}	34,87	34,72
KO	4,37	4,47
	100,00	100,00

Aescinsaurer Baryt.

	Ber.	Gef.
C_{48}	49,01	48,99
H_{39}	6,64	7,00
O_{23}	31,31	31,21
BaO	13,04	12,80
	100,00	100,00

Aescinsäure.

	Ber.	Gef.
C_{48}	55,38	55,26
H_{40}	7,69	7,73
O_{24}	36,93	37,01
	100,00	100,00

Die Aescinsäure wird durch Säuren zerlegt in Telaescin und Zucker.

$$C_{48}H_{40}O_{24} + 2HO = C_{36}H_{30}O_{14} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Telaescin.

	Ber.	Gef.
C_{36}	60,34	60,02
H_{30}	8,38	8,62
O_{14}	31,28	31,36
	100,00	100,00

Telaescin wird in alkoholischer Lösung durch Salzsäure zerlegt in Zucker und Aescigenin.

$$C_{36}H_{30}O_{14} + 2HO = C_{24}H_{20}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Aescigenin.

	Ber.	Gef.
C_{24}	73,47	73,43
H_{20}	10,20	10,12
O_4	16,33	16,45
	100,00	100,00

Aescigenin mit Chloracetyl behandelt giebt Salzsäure und essigsaures Aescigenin.

$$C_{24}H_{20}O_4 + 2(C_4H_3O_2Cl) = C_{32}H_{24}O_8 + 2ClH.$$

Essigsaures Aescigenin.

	Ber.		
C_{32}	68,57	68,24	68,42
H_{24}	8,57	8,77	8,89
O_8	22,86	22,99	22,69
	100,00	100,00	100,00

Das *Aphrodaescin* getrocknet.

	Ber.	Bei 120° C.	Bei 128° C.	Bei 130° C.
C_{104}	57,62	57,64	57,41	57,77
H_{83}	7,66	7,95	7,68	7,95
O_{47}	34,72	34,41	34,91	34,28
	100,00	100,00	101,00	100,00

Aphrodaescin Baryt.

	Ber.	Gef.
C_{104}	54,66	54,52
H_{81}	7,09	7,17
O_{45}	31,54	31,89
BaO	6,71	6,42
	100,00	100,00

$$C_{104}H_{82}O_{46} + HO.$$

Das Aphrodaescin wird durch Kali in buttersaures und zwei Aequivalente aescinsaures Kali zerlegt.

$$C_{104}H_{82}O_{46} + 3(KHO_2) = C_8H_7KO_4 + 2(C_{48}H_{39}KO_{24}).$$

Das Aescigenin steht um $C_{10}H_{10}$ höher in der Reihe als das Aesciglykol = $C_{14}H_{10}O_4$. Es ist wahrscheinlich ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Amyl ($C_{10}H_{11}$) in dem Aesciglykol substituirt. Die Formel des Aescigenin wäre $C_{14}\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H_9\end{matrix}\right\}O_4$. Wie die Substitution von Wasserstoff durch Säureradicale in anderen Gliedern derselben Reihe andeutet, ist das Aescigenin aus $C_{14}\left\{\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H_9\end{matrix}\right\}O_4$ durch Reduction gebildet worden.

Der Gerbstoff der Kastanien *) ist der Formel $C_{26}H_{12}O_{12}$

*) Ich habe durch die Untersuchung des Rosskastaniengerbstoffs nachgewiesen, dass dieser Körper kein sogenanntes Glukosid ist, durch

entsprechend zusammengesetzt, er zerfällt durch Alkalien in Phloroglucin und Aesciglyoxalsäure = $C_{14}H_6O_6$, die sogleich weiter zu Protocatechusäure oxydirt wird.

Aus der Aesciglyoxalsäure entsteht durch Reduction das Aesciglyoxal = $C_{14}H_6O_4$, das in der Pflanze eine Veränderung erleidet, die darin besteht, dass 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des Radicals C_2O_2H oder Formyl ersetzt werden. $C_{14}\left\{\begin{matrix}C_2O_2H\\C_2O_2H\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 = C_{18}H_6O_8$ ist Aesculetin, das sich in der Rinde sowohl frei vorfindet, als auch in grösserer Menge in der Form von Aesculin.

Diese Bildungsweise des Aesculetin aus dem Gerbstoff ist ebenso einfach als die der Quercetinsäure $C_{30}H_{10}O_{14}$, die aus 2 Aeq. von Aesciglyoxalsäure entsteht, indem aus jedem 1 Atom Wasserstoff austritt und an die Stelle der beiden Atome ein Atom des Kohlensäureradicals substituirt wird. Die Quercetinsäure ist

$$\left.\begin{matrix}C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\C_2O_2\end{matrix}\right.\\C_{14}\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_6\\\\O_6\end{matrix} = C_{30}H_{10}O_{14}.$$

Aus ihr hat durch Behandlung mit Natriumamalgam Hlasiwetz die Aesciglykolsäure $C_{14}H_8O_6$ erhalten, indem er Quer-

---

Behandlung mit Säuren keinen Zucker liefert, dass die Säuren lediglich in der Art wirken, dass Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser aus dem Gerbstoff austreten. Der Gerbstoff ist aber in der Rinde allerdings begleitet von einem Glukosid, das durch Säuren in Zucker und Gerbstoff zerfällt, welcher Letztere unter Wasserentziehung weiter verändert wird. Durch fractionirte Fällung mit Bleizucker habe ich die Trennung dieser beiden Körper zu bewerkstelligen versucht und bin auch dahin gelangt, den Gerbstoff frei von der Zuckerverbindung zu erhalten. Es ist aber nicht gelungen umgekehrt die Zuckerverbindung rein von dem Gerbstoff zu erhalten. Im besten Falle erhielt ich durch Behandlung mit Säure 10,5 p.C. Zucker, während 46,15 p.C. hätten aus der reinen Zuckerverbindung erhalten werden müssen. Die procentische Zusammensetzung des Gemisches ist dieselbe, wie die des reinen Gerbstoffs; daraus ergiebt sich, dass die Zuckerverbindung der Formel $C_{36}H_{18}O_{18}$ entsprechen muss. Bei nicht ganz 100° C. getrockneten Gerbstoff $4(C_{26}H_{12}O_{13}) + HO$ giebt $C_{58,6}H_{4,6}O_{36,8}$, die Formel $C_{39}H_{18}O_{18}$ verlangt $C_{58,5}H_{4,6}O_{36,9}$.

cetin mit diesem Reductionsmittel behandelte*). In den Petalen von *Rosa gallica* L. fand Cartier Gallussäure und E. Filhol ausser Gallussäure auch Quercitrin, in den Blättern von *Thea chinensis* Sims. fand Hlasiwetz Gallussäure und Quercitrin, Bolley fand Quercetin in dem Holze von *Rhus Cotinus* L. Da *Rhus toxicodendron* und verwandte Pflanzen wie *Mangifera domestica* Gaertn. Gallussäure enthalten, so wird auch bei *Rhus Cotinus* diese Säure oder statt ihr Tannin vorhanden sein. Wie aus der Aesciglyoxalsäure in *Aesculus Hippocastanum* und *Pyrus Malus*, so entsteht in *Rosa gallica* und *Thea chinensis* aus Gallussäure die Quercetinsäure. Die Gallussäure muss dabei zu Aesciglyoxalsäure reducirt werden. Verbindungen mit 18 Atomen Kohlenstoff entstehen, wie es scheint, sehr häufig in den Pflanzen, indem eine Säure, ein Aldehyd oder Alkohol, der 14 Atome Kohlenstoff enthält, ein Radical, das vier Atome Kohlenstoff enthält, aufnimmt, ein Radical der Aethyl- oder Glykolreihe.

Die Phloretinsäure in der Rinde von *Pyrus Malus* entsteht, indem Aethyl an die Stelle von Wasserstoff in die Aesciglyoxalsäure des Gerbstoffs tritt, $C_{18}H_{10}O_6$ ist $C_{14}\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H_5\end{matrix}\right\}O_6$. Es scheint dabei die Aesciglyoxalsäure in die isomere Salicylsäure überzugehen. In den Kaffeebohnen ist es offenbar die Chinasäure, die das Material zur Bildung der Kaffeesäure giebt, welche Hlasiwetz in Essigsäure und Protocatechusäure spaltete. Auch in den Rinden der Cinchonen findet sich Chinasäure neben dem Chinagerbstoff, der nach Hlasiwetz durch Alkalien in Essigsäure und Protocatechusäure spaltbar ist. In analoger Weise findet die Bildung von Cinnamylverbindungen aus Benzoylverbindungen statt. Eine Sorte Benzoëharz enthält Zimmtsäure und Benzoësäure (Kolbe) zu

*) Die Everniasäure scheint ein Körper von ganz ähnlicher Zusammensetzung zu sein. Wenn $C_{34}H_{16}O_{14} = \begin{matrix}C_{18}\\C_{14}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H_9\\C_2O_2\\H_7\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_8\\\\O_4\end{matrix}$ ist, so begreift sich leicht ihr Zerfallen in

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure}} + C_2O_4.$$

gleichen Aequivalenten. Das Acaroïdharz enthält nach Stenhouse Benzoësäure und Zimmtsäure und Fremy's Cinnameïn ist ein Aether, gebildet aus Zimmtsäure und Benzylalkohol. Neben einer Verbindung, die durch Alkalien Orcin als Spaltungsproduct liefert (Hlasiwetz), enthält die Aloë eine Substanz, die als Spaltungsproduct Paracumarsäure giebt.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Versuche über, welche bis jetzt mit dem Aesculetin ausgeführt wurden.

Lässt man kurze Zeit eine concentrirte Aetzkalilösung auf Aesculetin in der Siedhitze einwirken, so wird eine Spaltung des Aesculetin bewerkstelligt. Eines der Spaltungsproducte ist Ameisensäure. Hat die Einwirkung längere Zeit gedauert, so findet man neben Ameisensäure oder statt dieser Oxalsäure, in Folge der bekannten Umwandlung, welche die Ameisensäure unter diesen Verhältnissen erleidet. Das zweite Spaltungsproduct wird in dem Momente, in dem es entsteht, verändert und in zwei Körper umgewandelt, wovon der eine mit der Protocatechusäure gleich zusammengesetzt, in seinen Eigenschaften aber von dieser Säure wesentlich verschieden ist. Diese mit der Protocatechusäure isomere Säure ist die Aescioxalsäure. Einmal habe ich statt ihr die gewöhnliche Protocatechusäure erhalten, ohne einen Grund für die Verschiedenheit des Resultats angeben zu können.

Wirft man Aesculetin in eine siedende, höchst concentrirte Lösung der vierfachen Menge von Kalihydrat in Wasser, so löst sich dasselbe sogleich mit sehr schön rother Farbe auf. Diese Farbe der in grossen Blasen siedenden Flüssigkeit geht sehr schnell in eine gelbrothe über und an der Oberfläche und den Rändern, wo die Luft zutreten kann, färbt sich nun die Flüssigkeit dunkelgrün. Sobald nach einigen Minuten das Sieden in grossen Blasen aufgehört hat, stellt man die Silberschale, in welcher die Operation vorgenommen wird, in kaltes Wasser und übergiesst deren Inhalt mit Schwefelsäurehydrat, das mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt ist. So erhält man eine bräunlichgelbe Flüssigkeit, in welcher wenig von einem schwarzen Körper suspendirt ist, der von der Flüssigkeit durch ein Filter getrennt wird. Er löst sich in Alkohol mit schwarzbrauner Farbe und bleibt nach dem

Verdunsten des Lösungsmittels als eine schwarze, glänzende, spröde Masse zurück, leicht zu einem schwarzen Pulver zerreiblich. Er verdankt seine Entstehung dem Zutritt der Luft; wird die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen, so bildet sich keine Spur dieses in Wasser unlöslichen Körpers.

Wird die von diesem Körper abfiltrirte Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so erhält man ein saures Destillat, dessen Verhalten gegen Quecksilberoxyd und Silberlösung die Gegenwart der Ameisensäure erkennen lässt. Mit kohlensaurem Blei gekocht, wurde eine Lösung von ameisensaurem Blei erhalten, welche beim Verdunsten Krystalle dieses Salzes lieferte. Alkohol entzog denselben kein essigsaures Blei. Ich überzeugte mich durch die Analyse, dass das Bleisalz die von Göbel angegebene Zusammensetzung ($C_2HPbO_4 + HO$) besitze. Dem Rückstand der Destillation kann durch Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, beinahe alle organische Substanz, bis auf wenig braune Materie entzogen werden. Der gelbe, ätherische Auszug hinterlässt bei der Destillation eine braune, in Wasser sehr leicht lösliche, gegen den Sauerstoff der Luft sehr empfindliche, amorphe Masse. Wird deren wässrige Lösung kalt mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd vermischt, so wird das Silber als Spiegel an den Wänden des Gefässes ausgeschieden, in dem die Mischung gemacht wurde.

Wie schon oben bemerkt wurde, enthält die Flüssigkeit Oxalsäure, wenn die Einwirkung des Alkalis auf das Aesculetin längere Zeit angedauert hatte. Das Bleisalz der Oxalsäure und das der Protocatechusäure oder der damit isomeren Aescioxalsäure lassen sich durch Behandlung mit Essigsäure und Wasser leicht von einander trennen.

Die Darstellung der Aescioxalsäure gelingt auch bei Anwendung von Baryt statt Kali.

In einen Kolben wurde Aesculetin und krystallisirtes Barythydrat gebracht und der Verschluss durch einen dreifach durchbohrten Pfropf hergestellt. Durch eine Bohrung wurde ein Rohr gesteckt, bestimmt Wasserstoff einzuleiten, durch die zweite Bohrung eine Röhre zum Abzug des Gases

und Dampfes, durch die dritte Bohrung eine Trichterröhre, deren Trichter durch einen eingeschliffnen Glasstab luftdicht verschlossen werden konnte. Nachdem alle Luft durch Wasserstoff verdrängt war, wurde siedendes Wasser durch die Trichterröhre eingegossen und auf dem Sandbade die Masse zwei Stunden lang im Sieden erhalten. Das abdestillirende Wasser wurde zeitweilig ersetzt. Anfangs bildet sich die schön gelbe Verbindung des Aesculetin mit Baryt. Ihre Farbe wird fort schwächer gelb, zuletzt ist alles schwach graugelblich gefärbt. Leitet man statt Wasserstoff nun Kohlensäure in das Gefäss, so lange eine Absorption stattfindet, so bleibt im Wasser eine Barytverbindung gelöst, welche an der Luft sogleich roth wird. Giesst man verdünnte Schwefelsäure zu, bis aller Baryt abgeschieden ist und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, so erhält man eine blassbräunliche Flüssigkeit, welche sich langsamer durch den Sauerstoff der Luft verändert. Man destillirt sie im Vacuumapparate bis auf einen geringen Rückstand ab und lässt diesen über Schwefelsäure in der Leere verdunsten. Die so erhaltene, klebrige Masse wurde zwischen feuchter Leinwand und Papier ausgepresst, um die klebrige, braune Mutterlauge zu entfernen, wieder in wenig Wasser gelöst und im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde abermals gepresst und dadurch beinahe alle anhängende Mutterlauge entfernt. Die so gereinigte Substanz wurde in wenig Wasser gelöst, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bleibt dabei eine weisse, aus unendlich kleinen, nur bei starken Vergrösserungen unter dem Mikroskope erkennbaren Krystallen bestehende Masse zurück. Diese Krystalle sind die Aescioxalsäure. Sie lässt sich leicht durch einige Reactionen auch in Lösung von der Protocatechusäure unterscheiden. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenvitriollösung weder gefärbt noch gefällt, nach Zusatz von kohlensaurem Natron wird die Flüssigkeit aber intensiv blau. Eisenchlorid der wässrigen Lösung der Säure zugesetzt, färbt sie rothbraun, ein Zusatz von Soda verändert diese Färbung in purpurviolett.

0,139 der Säure, über Schwefelsäure getrocknet, gaben
0,2486 Kohlensäure und 0,0103 Wasser.

0,100 dieser Säure verloren bei 105° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet 0,0103 Wasser.

		Ber.	Gef.
C_{14}	84	48,84	48,79
H_8	8	4,65	4,64
O_{10}	80	46,51	46,57
	172	100,00	100,00

Wenn $C_{14}H_8O_{10}$ zwei Aequivalente Wasser verliert und zu $C_{14}H_6O_8$ wird, berechnet sich der Wasserverlust zu 10,4 p.C., gefunden wurden 10,3 p.C. Wasser. Aus der Beschreibung der Darstellung geht schon hervor, dass diese Säure nicht direct neben Ameisensäure aus Aesculetin gebildet werden konnte. Wenn sich Aesculetin bei Behandlung mit Alkalien in Aesculetinsäure umwandelt und diese bei fortgesetzter Einwirkung unter Bildung von Ameisensäure zerlegt wird, so muss neben dieser ein Körper entstehen, der entsprechend der Formel $C_{14}H_6O_4$ zusammengesetzt ist. Dieser erfährt im Momente seiner Entstehung eine Umwandlung, wie unter ähnlichen Verhältnissen Bittermandelöl, Valeraldehyd und Glyoxalsäure sie erleiden. Bittermandelöl zerfällt bekanntlich in Benzoësäure und Benzylalkohol, Valeraldehyd in Amylalkohol und Baldriansäure, Glyoxalsäure in Oxalsäure und Glykolsäure. Ebenso nun muss sich die Substanz $C_{14}H_6O_4$ verhalten. Sie zerfällt nach dem Schema $2(C_{14}H_6O_4) + 2HO = C_{14}H_8O_4 + C_{14}H_6O_6$ höchst wahrscheinlich in zwei Producte, wovon das eine unter Aufnahme von Sauerstoff in $C_{14}H_6O_6 + 2O$ oder $C_{14}H_6O_8$ übergeht. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, diese beiden Producte, die sich aus $C_{14}H_6O_4$ bilden, im unveränderten Zustande zu erhalten, hoffe aber noch zu diesem Ziele zu gelangen.

In einer Notiz über Aesculetin und Origanumöl (Sitzber. d. mathem.-naturw. Klasse d. k. k. Akad. d. Wissensch. **13**, 169; dies. Journ. **64**, 29) habe ich das Verhalten des Aesculetin gegen eine siedende Lösung von doppelt schwefligsaurem Ammoniak erwähnt und die Farbenveränderungen angegeben, welche diese Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak an der Luft unter Sauerstoffaufnahme wahrnehmen lässt. In der Abhandlung: Ueber die krystallisirten Bestandtheile der Rosskastanie (dies. Journ. **90**, 433) habe ich die Zusammen-

setzung der Verbindung angegeben, welche beim Behandeln des Aesculetin mit siedender Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron entsteht. Die Formel, welche dieser Verbindung zukommt, ist:

$$C_{18}H_6O_8 + NaO,HO,S_2O_4 + HO.$$

Da aus dieser Verbindung kein unverändertes Aesculetin mehr erhalten werden kann, so besteht die Einwirkung des schwefligsauren Salzes darin, dass das Aesculetin in einen isomeren Körper umgewandelt wird, den ich Paraaesculetin nennen will. Aus der Verbindung mit schwefligsaurem Natron abgeschieden, ist er ein schwierig in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslicher, im Vacuum über Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung in undeutlichen Krystallen zu erhaltender, gelblicher Aldehyd. Nach langem Stehen über Schwefelsäure hält er noch viel Wasser zurück, das erst bei höherer Temperatur zu entfernen ist.

0,1466 über Schwefelsäure getrocknetes Paraaesculetin gaben 0,2594 Kohlensäure und 0,0683 Wasser.

		Ber.	Gef.
C_{18}	108	48,43	48,26
H_{11}	11	4,93	5,17
O_{13}	104	46,64	46,57
	223	100,00	100,00

$$C_{18}H_{11}O_{13} = C_{18}H_6O_8 + 5HO.$$

Bringt man diesen Körper mit Wasser befeuchtet unter eine Glocke, unter welcher sich eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit befindet, so färbt er sich augenblicklich roth, einige Minuten später wird er schmutzig violett und nach Verlauf einiger Minuten ist eine prachtvoll azurblaue Flüssigkeit entstanden. Diese verliert über Schwefelsäure ihr überschüssiges Ammoniak und wird dadurch roth, mit starker, rother Fluorescenz. Zusatz von Säuren macht die blaue Flüssigkeit roth, sie sieht wie eine mit Säuren versetzte Lakmuslösung aus. Um die Zusammensetzung des Körpers kennen zu lernen, der diese Farbenerscheinungen hervorbringt, habe ich zu verschiedenen Malen ein Bleisalz desselben dargestellt. Behufs der Darstellung eines solchen Salzes ist es nicht nöthig, sich

freies Paraaeseuletin darzustellen, man kann die Doppelverbindung mit schwefligsaurem Alkali dazu verwenden.

Wird Aeseuletin mit dem doppeltschwefligsauren Alkali gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade so lange erwärmt, als noch ein Geruch bemerkbar ist, die rückständige Masse mit Ammoniak versetzt, wodurch sie roth, dann schmutzig violett und zuletzt azurblau wird, die blaue Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerkbar ist und die rothgewordene Masse mit Bleizuckerlösung versetzt, so entsteht ein hellblauer Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wird. Man vertheilt ihn dann in wenig Wasser und setzt Essigsäure zu, filtrirt die entstandene rothe Lösung von dem Ungelösten ab und setzt dem Filtrate Alkohol zu. Die ersten Antheile der entstehenden Fällung entfernt man durch Filtriren und fällt das Filtrat mit Alkohol vollends aus. Das so erhaltene Bleisalz sammelt man auf einem Filter, wäscht es mit Alkohol aus und trocknet es. Es ist indigblau und nimmt unter dem Polirstahl kupferrothe Farbe und Metallglanz an.

0,4207 über Schwefelsäure im Vacuo getrocknetes Bleisalz gaben 0,2822 Kohlensäure und 0,0631 Wasser.

0,1942 gaben 0,1227 Bleioxyd.

In 100 Theilen ist die Zusammensetzung folgende:

		Ber.	Gef.
C_{54}	324	18,32	18,29
H_{24}	34	1,36	1,65
N_3	42	2,37	16,88
O_{33}	264	14,92	
10PbO	1115	63,03	63,18
	1769	100,00	100,00

$C_{54}H_{24}N_3O_{33},10PbO = 3(C_{18}H_7NO_{10},HO) + 10PbO$. Das Salz verlor bei 100° C. Wasser.

Ein ganz auf dieselbe Weise zwei Jahre später dargestelltes, bei 100° C. getrocknetes Bleisalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4841 gaben 0,1973 Kohlensäure und 0,04 Wasser.

0,4169 gaben 0,3272 Bleioxyd, oder in 100 Theilen:

		Ber.	Gef.
C_{18}	108	10,92	11,11
H_7	7	0,71	0,92
N	14	1,41	9,49
O_{10}	80	8,09	
7PbO	780,5	78,87	78,48
	989,5	100,00	100,00

Die mit Bleioxyd verbundene Substanz hat also die Zusammensetzung: $C_{18}H_7NO_{10}$, sie entsteht aus Paraaesculetin, Ammoniak und Sauerstoff nach folgendem Schema:

$$C_{18}H_6O_8 + NH_3 + O_4 = C_{18}H_7NO_{10} + 2HO.$$

Die Verbindungen dieses Körpers mit Basen zeigen auffallende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Oreeïn. Ich nenne daher die Substanz $C_{18}H_7NO_{10}$, Aescoreeïn. Von dem Oreeïn unterscheidet sich der Körper durch ein Plus von C_4O_4 und da im Aesculin zwei Aequivalente des Radicals C_2O_2H enthalten sind, so rührt dieses Mehr von C_4O_4 von zwei Aequivalenten C_2O_2H her, die 2 Aequivalente Wasserstoff substituiren. Das Aescoreeïn wäre demnach Oreeïn worin 2 Formyl- 2 Wasserstoffäquivalente ersetzen.

Schreibt man das Oreeïn $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_6$, so ist das Aescoreeïn $= C_{14}\left\{\begin{matrix}C_2O_2H\\C_2O_2H\\H_3\\NH_2\end{matrix}\right\}O_6$. Ich komme weiter unten auf eine andere Entstehungsweise dieses Körpers zurück.

Wenn Aesculetin mit naseirendem Wasserstoff in Berührung kommt, so nimmt es diesen leicht auf. Man erhält verschiedene Producte, je nachdem man den Wasserstoff in saurer oder alkalischer Lösung auf das Aesculetin wirken lässt. Da Aesculetin durch die Einwirkung von Alkalien leicht in Aesculetinsäure übergeht, so war zu erwarten, dass durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Aesculetin eine Hydroaesculetinsäure sich bilden würde, wie aus Cumarin die Melilotsäure entsteht. Die Einwirkung ist aber minder einfach. Wird Aesculetin in heisses Wasser gebracht und Natriumamalgam nach und nach in Stücken eingetragen, so erhält man eine Flüssigkeit, die sehr empfindlich gegen den

Sauerstoff der Luft ist, durch den sie augenblicklich roth gefärbt wird. Durch Zusatz von Essigsäure wird das Rothwerden verzögert, durch Zusatz von Schwefelsäure gänzlich gehindert. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit kann durch Aether eine Substanz ausgezogen werden, die nach dem Abdestilliren des Aethers als amorphe, blassgelbe Masse zurückbleibt. In der wässrigen Lösung dieser Substanz erzeugt Bleiessig einen gelben Niederschlag, der an der Luft roth wird. Die abtropfende Flüssigkeit ist gleichfalls roth gefärbt. In der wässrigen, mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit ist eine zweite Substanz enthalten, die durch Bleizuckerlösung weiss gefällt wird. Dieser Niederschlag wird an der Luft rosenroth. Das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, giebt eine weingelbe Flüssigkeit, die im Vacuo über Schwefelsäure zu einer amorphen, gelben Masse eintrocknet. Das Product, dessen ich habhaft zu werden suchte, entsteht weder bei dieser Behandlungsweise des Aesculetin, noch bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Aesculetin in sauren Flüssigkeiten. Ich suchte daher die Wirkung eines Alkali, so wie einer Säure möglichst zu vermeiden. Kohlensäure durfte als unschädlich betrachtet werden. Der Erfolg war der Voraussetzung entsprechend. In einen Kolben wurde Quecksilber geschüttet und ein Brei von Aesculetinkrystallen darauf gebracht. Ein Rohr, aus dem sich Kohlensäure entwickelte, tauchte unter das Quecksilber. Nachdem ein sehr rascher Strom von Kohlensäure in Gang gesetzt war, wurde Natriumamalgam in haselnussgrossen Stücken von Zeit zu Zeit eingetragen. Die Kohlensäureentwicklung war so stürmisch, dass das Quecksilber und die wässrige Flüssigkeit heftig durcheinander geworfen wurden. Das Natron musste, so wie es gebildet wurde, bis auf Spuren sogleich in doppeltkohlensaures Salz umgewandelt werden. Die Krystalle von Aesculetin verschwinden bald, statt Aesculetin ist ein weisser, pulvriger Körper in der Flüssigkeit suspendirt. Nachdem alles Aesculetin eine Umwandlung erfahren hatte, wurde die wässrige Flüssigkeit von dem Quecksilber getrennt und etwas Essigsäure zugesetzt und filtrirt. Der in der Flüssigkeit suspendirte Körper blieb auf dem

Filter. Die ablaufende Flüssigkeit enthält kleine Mengen der Körper, die bei der Behandlung von Aesculetin mit Wasser und Natriumamalgam entstehen. Die auf dem Filter gesammelte Substanz wurde mit Essigsäure haltendem Wasser, reinem Wasser und Weingeist gewaschen. Sie ist in allen neutralen Lösungsmitteln theils sehr schwer löslich, theils unlöslich, ebenso in sauren Flüssigkeiten. Sie theilt diese Eigenschaft mit der isomeren Insolinsäure von A. W. Hofmann. Sie löst sich in Alkalien wie die isomere Kaffeesäure von Hlasiwetz mit grüner Farbe, die an der Luft sehr bald in Roth übergeht. Bei der trocknen Destillation wird dieser Körper beinahe ganz in Kohle und Wasser zerlegt, es destilliren nur sehr kleine Mengen einer Flüssigkeit von brenzlichem Geruch über, aus welcher sich sehr bald kleine Krystalle ausscheiden, welche unverändert verflüchtigte Substanz zu sein scheinen.

Die Analyse dieses Körpers gab folgendes Resultat:

0,1219 bei 130° C. im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,2682 Kohlensäure und 0,0472 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet besitzt dieser Körper folgende Zusammensetzung:

		Ber.	Gef.
C_{18}	108	60,00	60,00
H_8	8	4,44	4,30
O_8	64	35,56	35,70
	180	100,00	100,00

Das Aesculetin hat somit 2H aufgenommen. Dieser Körper kann als Orcin angesehen werden, in dem 2H durch $2(C_2O_2H)$ ersetzt sind. Ich nenne ihn Aescorcin. Befeuchtet, der Einwirkung von Ammoniakgas und Luft ausgesetzt, geht er äusserst schnell in Aescorceïn über. Diese Umwandlung ist ganz analog der Bildung des Orceïn aus Orcin, wie das beifolgende Schema zeigt.

$$C_{18}H_8O_8 + NH_3 + O_6 = C_{18}H_7NO_{10} + 4HO$$
$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 + O_6 = C_{14}H_7NO_6 + 4HO.$$

Ob das Aescorcin bei Behandlung mit Alkalien Orcin und Ameisensäure liefert, bin ich eben im Begriffe zu untersuchen.

Ich habe, wie wohl mit negativem Resultat versucht, das Aesculetin zu $C_{18}H_6O_{10}$ zu oxydiren. Eine wässrige Lösung des Aesculetin wird beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd, noch energischer von Mangansuperoxyd angegriffen. Beim Kochen einer wässrigen Aesculetinlösung mit Quecksilberoxyd wird dieses sogleich schwarz. Eine alkalische Kupferoxydlösung mit Aesculetin erwärmt giebt sogleich eine Ausscheidung von Kupferoxydul. Eine Lösung von saurem, chromsauren Kali, so wie Salpetersäure wirken heftig auf Aesculetin ein. Es entstehen jedoch bei allen diesen Oxydationen Gemische von amorphen Substanzen, die sich nicht sicher trennen lassen *). Als schwefelsaures Silber zur Oxydation des Aesculetin angewendet wurde, indem auf 178 Theile Aesculetin soviel Silbersalz genommen wurde, dass 216 Theile Silber darin enthalten waren, wurde durch Sieden der Flüssigkeit metallisches Silber erhalten. Die Hälfte des Aesculetin war in braune, harzartige Substanzen, die andere Hälfte in einen isomeren Körper verwandelt worden, der schwierig in kleinen, körnigen Krystallen erhalten wird.

0,2362 bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,5235 Kohlensäure und 0,0775 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet:

		Ber.	Gef.
C_{18}	108	60,67	60,45
H_6	6	3,37	3,65
O_8	64	35,96	35,90
	178	100,00	100,00

Bessere Resultate scheint das Paraaesculetin bei der Oxydation zu geben, ich werde die Ergebnisse der Untersuchung bald mitzutheilen im Stande sein. Gleichzeitig werde ich eine Anzahl von Körpern kennen lehren, die aus dem Paraaesculetin abstammen und sauerstoffreicher sind als das Aescorceïn.

Naturgemäss schliesst sich an das hier Gegebene die Untersuchung des Fraxetin an, welches seiner Zusammensetzung nach zum Aesculetin in demselben Verhältnisse steht, wie Propionsäure zu Acetaldehyd.

*) Oft, wie bei der Anwendung von Salpetersäure, entsteht Oxalsäure.

Merkwürdiger Weise bildet sich das Fraxin aus Aesculin zu einer Zeit, die man als eine Zeit der Ruhe zu bezeichnen pflegt. Die Rinde um Mitte bis Ende December gesammelt, enthält mindestens zehnmal soviel Fraxin, als Rinde, die im Hochsommer gesammelt wurde und entsprechend weniger Aesculin.

Fassen wir kurz die bis jetzt erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich, dass der Gerbstoff der Rosskastanie das Material ist, aus dem Aesculetin, Fraxetin, somit Aesculin und Fraxin, Quercitrin, Aescinsäure, Argyraescin und Aphrodaescin gebildet werden. Die in der Pflanze vorgehende chemische Action ist ein Reductionsproçess, durch den die Säure $C_{14}H_6O_6$ in den zweiatomigen Alkohol $C_{14}H_{10}O_4$ übergeführt wird. Die mannigfaltigen Producte, die wir in der Pflanze finden, entstehen aus den Gliedern dieser mit $C_{14}H_6O_6$ beginnenden, mit $C_{14}H_{10}O_4$ endenden Reihe durch Aufnahme von C_2O_2 aus Kohlensäure und H aus Wasser. Das Radical der Kohlensäure wie bei der Quercitrinbildung oder die Verbindung dieses Radicals mit Wasserstoff (C_2O_2H) bei der Aesculetinbildung treten an die Stelle von Wasserstoff in die Glieder der Aesciglykolreihe ein. Das anfangs gebildete Radical der Ameisensäure geht in Propionyl und Butyryl über, zuletzt in Amyl.

Es bleibt im Stoffwechsel dieser Pflanze noch Manches aufzuklären, was ich, soviel in meinen Kräften steht, noch zu erforschen bemüht bin, wie die Bildung des Gerbstoffs u. s. w.

Es ist klar, dass bei dem Keimen der Samen der umgekehrte Vorgang stattfinden muss, dass von dem Alkohol der Uebergang zur Säure, d. h. ein Oxydationsprocess vor sich gehen muss, in Folge dessen die durch Reduction gebildeten Producte wieder zurückverwandelt werden in jene Körper, aus denen sie entstanden sind.

LXII.

Analysen von Mineralien aus Wermland.

Aus dieser Provinz Schwedens sind jüngst mehrere Mineralien, theils neue, theils schon bekannte der Analyse unterworfen worden und darüber theilt J. C. Igelström Folgendes mit. (Oefversigt af Vetensk.-Akad. Förhandl. 1867. Nr. 1 pag. 11).

1) *Manganepidot* oder Piemontit, der bisher nur im strahlig krystallinischen Zustande bekannt ist, fand sich in zwei Mangangruben bei Jakobsberg (Kirchspiel Nordmark) in deutlichen sechsseitigen Prismen des monoklinischen Systems, daneben aber auch in Flocken, Adern, strahligen Massen. Die Krystalle, welche theils in dem Braunit führenden Kalkstein, theils in den umschliessenden Kalkmassen vorkommen, gleichen in Farbe, Strich und Löthrohrverhalten ganz denen von St. Marcel in Piemont, sie sind kirschroth bis blutroth durchsichtig und vollkommen nach der Längsrichtung spaltbar.

Zwei unter einander nahe übereinstimmende Analysen ergaben die procentige Zusammensetzung im Mittel

		Sauerstoff	
$\ddot{S}i$	33,81	18,03	
$\ddot{A}l$	18,58	8,69	12,46
$\ddot{F}e$	12,57	3,77	
$\dot{M}n$	4,85	1,10	9,85
$\dot{C}a$	26,46	7,55	
$\dot{M}g$	3,04	1,20	

Formel: $3\dot{R}_3\ddot{S}i + \ddot{R}_4\ddot{S}i_3$ oder $3\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + \ddot{R}_4\ddot{S}i_3$.

Der Glühverlust betrug 0,93 — 0,95 p.C. Das Mineral wird dabei etwas dunkler, behält aber selbst nach längerem Glühen seine schöne kirschrothe Farbe bei. [Der Vf. scheint nicht untersucht zu haben, ob alles Mangan als Oxydul oder theilweis auch als Oxyd vorhanden sei, was bekanntlich Sobrero gethan hat. Die Red.]

2) *Richterit* (Manganhornblende) von Pajsberg's Eisen- und Mangangruben. Die von Michaelsson analysirte alkal-

reiche Hornblende von Langbånshytta, welche äusserlich und im Löthrohrverhalten der von Nordenskjöld beschriebenen vom Baikalsee, mit dem Namen Kokscharowit belegten, gleicht, ist gleichzeitig von Breithaupt beschrieben und Richterit genannt worden. Da der Vf. das Pajsberger Mineral auf Grund äusserlicher Uebereinstimmung ebenfalls als Richterit bezeichnete, Breithaupt aber dagegen protestirte, weil der Blätterdurchgang beim Mineral von Langbåns 133—136°, bei dem Pajsberger 124° sei, so hat der Vf. letzteres analysirt und nach Abzug von etwas kohlensaurem Kalk und Magneteisen darin gefunden

$\dddot{S}i$	52,23
$\dot{M}n$ . . .	11,37
$\dot{M}g$ . . .	21,03
$\dot{C}a$ . . .	5,20
Alkalien .	8,22

Darnach unterscheidet sich das Pajsberger Mineral von dem von Langbåns nur durch einen doppelt so grossen Mangangehalt, und der Vf. hält beide für identisch, wenn es sich ausweisen sollte, dass die Abgabe über den Blätterdurchgang auf einem Irrthum beruhte.

3) *Cataspilit* von Langbåns Eisengruben.

Dieses Mineral findet sich reichlich eingesprengt (*κατα-σπιλαζω*) in kleinen erbsengrossen Drüsen in dem ganzen Berglager eines grauen Chloritganges. Es hat die Krystallform des Cordierit und scheint eine Verwandlung desselben zu sein, doch hat es ein eigenthümliches Aussehen und verdient deshalb einen besonderen Namen.

Farbe aschgrau, durchscheinend in dünnen Kanten. Härte = 2,5. An der Luft ist es anfangs schimmernd wie Perlmutter, dann läuft es roth an und wird schliesslich durch und durch roth. Auf Kohle schmilzt es ziemlich leicht zu einer Emailkugel. Durch Salzsäure fast völlig zersetzbar unter Abscheidung flockiger Kieselsäure. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali ergab sich die Zusammensetzung

$\dddot{S}i$	40,05
$\ddot{A}l$ mit etwas $\ddot{F}e$	28,95
$\dot{C}a$	7,43
$\dot{M}g$	8,20

K̇	6,90
Ṅa	5,25
Glühverlust . .	3,22—1,0.

Formel: $3\dot{R}_3\ddot{S}i + 5\ddot{\ddot{R}}\ddot{\ddot{S}}i$.

4) *Hyalophan* von Jakobsberger Mangangruben.

Dieses lange mit Adular verwechselte Mineral fand sich zuerst eingesprengt im Dolomit des Binnenthals (Wallis). In der oben erwähnten Kalksteinmasse der Jakobsberger Grube trifft man es mit dem Manganepidot (s. oben Nr. 1) in mehreren Linien breiten Adern und zwar in einer grauweissen kieseligen Bergart, die eigene Bänke in dem Kalk bildet.

Uebrigens gleicht das Mineral einem gewöhnlichen rothen Feldspath in Blätterdurchgang, Härte u. s. w. Die Zusammensetzung ist

S̈i . . .	51,14
Ä̈l . . .	22,86
Ḃa . . .	9,56
Ċa . . .	4,28
Ṁg . .	3,10
K̇ und Ṅa	9,06 (Verlust).

Es unterscheidet sich also von dem Hyalophan des Binnenthales durch einen geringeren Barytgehalt.

Das kieselige Muttergestein ist ebenfalls ein Hyalophan, aber derb und von geringerem Barytgehalt

S̈i	50,90
Ä̈l	21,09
Ċa	13,30
Ḃa	3,50
Alkalien, Ṁg und Ṁn .	11,21 (Verlust)

Weder der Manganepidot, noch der körnige Kalkstein enthalten Baryterde, ebensowenig findet sich in dem krystallisirten wie in dem dichten Hyalophan oder in dem Kalkstein eine Spur Schwefelsäure und man kann daher den Barytgehalt nicht einer Einmengung von Schwerspath zuschreiben.

LXIII.

Ueber den Smirgel von Chester in Massachusets.

Das genaue Studium der geologischen Beschaffenheit von den Smirgellagern in Kleinasien und Griechenland, welches J. L. Smith im Jahre 1846 und den folgenden vorgenommen hatte, hat jetzt als Frucht die Entdeckung eines bedeutenden Lagers dieses Minerals in der Grafschaft Chester (Massachusets) gebracht. Die nächste Ursache war die Auffindung des die asiatischen Smirgel stets begleitenden Margarits in einer bis dahin auf Eisenerz durchsuchten Grube und der Smirgel selbst war als das gewünschte Eisenerz betrachtet worden (Sill. Journ. [2] 42, Nr. 124 p. 83).

Die Grube liegt nahezu im Mittelpunkt der grünen Gebirge am westlichen Rande des Staates Massachusets, etwa halbwegs zwischen den Flüssen Hudson und Connecticut, und befindet sich in einem Gneiss und Glimmerschiefergestein, welches mächtige Talkschiefer und Serpentine eingelagert enthält. Die Smirgelader, etwa 4 Fuss dick, liegt nahe am Zusammenstoss der grossen westlichen Gneissformation mit dem östlichen Glimmerschieferzug, noch im Gneiss, welcher an dieser Stelle theils dicke Sämme grobkörniger schwarzer Hornblende, theils Schnüren von Epidot führt. Quarz, Korund, Smirgel und magnetische Mineralien fehlen darin ganz, dagegen trifft man hie und da Kalkspath und gelegentlich Flecken von gelbem Kupfer (Rothkupfererz?) und Malachit. Ganz anders ist es mit dem talkigen Gestein, welches an den Gneiss anstösst. Darin finden sich zerstreute Körner von Smirgel, Korund und Magnetit, aber auch kein Quarz oder freie Kieselsäure. In dem Glimmerschiefer dagegen erscheint der Quarz in mehr oder weniger dicken Schnüren oder weissen Flecken.

Der Smirgel von Chester gleicht am meisten dem von Gumuchdaph bei Ephesus. Er ist feinkörnig, bläulichschwarz wie mancher Magneteisenstein und begleitet von nicht kleinen Korundstücken. Er ist so innig gemischt mit letzterem und Magneteisen, dass die Trennung schwer oder unmöglich ist. Die Analysen weisen aus, dass auch stets etwas Kieselerde

und Titansäure beigemengt ist, bisweilen auch ein wenig Magnesia. Es schwankte die Zusammensetzung in folgenden Zahlen

	1.	2.	3.	4.	5.
Thonerde . .	44,01	50,02	51,92	74,22	84,02
Magneteisen .	50,21	44,11	42,25	19,31	9,63
Kieselerde .	3,13	3,25	5,46	5,48	4,81

No. 5 war der Rückstand von No. 2 nach Behandlung mit Salzsäure und kann schon Korund ziemlich rein genannt werden.

Obgleich ein steter Eisengehalt im Smirgel sich findet, so scheint dieser doch nicht, wie Jackson meint, in chemischer Verbindung (als Oxydul) mit Thonerde, sondern ein Gemenge zu sein, wofür die dem Korund gleiche Spaltbarkeit des Smirgels spricht. Will man aber mit Jackson und Shepard dennoch eine solche Verbindung annehmen, so gehört der Smirgel in die Species des Spinells, es ist Eisenspinell $\dot{Fe}\ddot{Al}$. Der Vf. theilt aber diese Ansicht nicht.

So grosse Schwankungen in der Zusammensetzung wie der Smirgel von Chester, zeigen auch die Proben von Kulah, Samos, Naxos u. s. w. und ebenso sind auch wesentliche Unterschiede in den Härtegraden der verschiedenen Sorten, selbst solcher, die gleichen procentigen Gehalt an Thonerde besitzen. Diess rührt daher, dass ein Theil der Thonerde in manchen Smirgeln als Korund, ein anderer Theil als in Verbindung mit Kieselerde anzunehmen ist. Aber man kann nicht durch die Analyse feststellen, in welchem Belang diess der Fall ist. Auch der Wassergehalt, den alle Smirgelsorten zu haben scheinen, ist von Einfluss auf den Härtegrad, wenigstens sind die wasserreichsten die weichsten und umgekehrt. Nicht minder ist der Eisengehalt von Wichtigkeit für die Milderung der Härte des Smirgels, die sonst völlig gleich der des Korunds sein würde.

Die den Smirgel begleitenden Mineralien sind ausser dem Korund und Magneteisen noch folgende: Diaspor in ausgezeichneten Krystallen, Chlorit von der Varietät Ripidolith, von Shepard Corundophilit genannt, Turmalin, Ilmenit, Brookit oder Rutil in haarbraunen Krystallen, Biotit und Margarit (Emerylit).

Der dunkelgrüne glimmerähnliche *Biotit* hat die Zusammensetzung

Kieselsäure . .	39,08
Thonerde . . .	15,38
Magnesia . . .	23,58
Eisenoxyd . .	7,12
Manganoxydul .	0,31
Kali	7,50
Natron	2,63
Wasser . . .	2,24
Fluor	0,76

also übereinstimmend mit dem von der Grafschaft Monroe (New-York).

Der *Margarit* hat die Zusammensetzung

Kieselerde	32,21
Thonerde	48,87
Kalkerde	10,02
Eisenoxyd mit Spur Titansäure	2,50
Manganoxydul	0,20
Magnesia	0,32
Natron und Spur Kali	1,91
Lithion	0,32
Wasser	4,61

Die früheren Analysen des Margarits sind nicht richtig, nach den neu wiederholten sind Margarit und Emerylit identisch.

Der Corundophilit, welcher in compacten Massen, bestehend aus Agglomeraten kleiner krystallinischer Tafeln, vorkommt, ist identisch mit den Chloriten vom Mt. Septlacs und St. Christophe und den Ripidolithen von Rauris und St. Gotthard. Da er schwer von den Begleitern rein auszusuchen war, so ist seine Analyse nur eine annähernd richtige. Er bestand aus

Kieselerde . .	25,06
Thonerde . . .	30,70
Eisenoxydul . .	16,50
Magnesia . . .	16,41
Wasser . . .	10,62

LXIV.

Notizen.

1) Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft.

Die Angaben über den Kohlensäuregehalt der Luft über dem Meer widersprechen sich bekanntlich. Während Krüger (Schweigg. Journ. **35**, 379) in der Luft über der Ostsee an der mecklenburgischen Küste keine Kohlensäure fand, stellten Emmet und Dalton ihre Anwesenheit in der Luft über dem mittelländischen Meere fest. Später bestimmte Lewy den Kohlensäuregehalt der Luft des atlantischen Oceans und fand ihn bei Tage reicher als bei Nacht (Ann. d. Chem. u. Phys. (3) **17**, 5; dies. Journ. **54**, 252), und überhaupt grösser als über dem Lande.

Neuerlichst hat Thorpe die Luft über der irischen See 54° 11′ n. Br. und 4° 11′ w. L. etwa gleich weit von England, Schottland und Irland entfernt, im Monat August 1865 untersucht, ferner die Luft über dem atlantischen Ocean auf einer Reise nach Brasilien an 34 verschiedenen Orten zwischen 34° 43′ n. Br. u. 3° 12′ s. Br. (Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 189).

Das Resultat dieser Untersuchungen war von denen Lewy's ganz abweichend. Es fanden sich in 10000 Vol. Luft im Mittel aus 26 Versuchen über dem irischen Meere 3,082, im Mittel aus 77 Versuchen über dem atlantischen Ocean 3,00 Kohlensäure, also entgegen Lewy's Angaben eine geringere Menge als in der Luft über dem Lande.

Die Zahlen der einzelnen Versuche, rücksichtlich deren wir auf das Original verweisen, thun ferner dar, dass der Kohlensäuregehalt in der Luft über dem Meere geringere und weniger ausgedehnte Wechsel erfährt, dass er in verschiedenen Breitegraden nahezu derselbe und an derselben Localität das Jahr hindurch constant ist. Es stellte sich ferner heraus, dass der Kohlensäuregehalt in der Luft über dem Meere am Tage 3,011, in der Nacht 2,993 betrug, also umgekehrt wie bei den Versuchen Boussingault's und Saussure's mit Landluft am Tage grösser als in der Nacht war, oder wenig-

stens keinen merklichen Unterschied zwischen den verschiedenen Tageszeiten wahrnehmen liess.

Derselbe Vf. hat auch (ib. p. 199) den Kohlensäuregehalt der Landluft bei Para 1° 27′ s. Br., 48° 28′ w. L. untersucht. Es ergab sich in 31 Versuchen für 10000 Vol. Luft 3,28 mitten in der Regenzeit (April und Mai 1866).

Den Grund für die Abweichung seiner Versuche von denen Lewy's sucht der Vf. hauptsächlich in den verschiedenen Bestimmungsmethoden der Kohlensäure. Während Lewy die eudiometrische Methode Regnault's befolgte, unter constantem Volum abzulesen, wobei sehr kleine Fehler im Druck grosse Irrungen herbeiführen, bediente sich der Vf. Pettenkofer's Methode, durch eine titrirte Lösung von Barytwasser die Kohlensäure absorbiren zu lassen und zurückzutitriren. Auch mag die lange (18—20 Monate) Aufbewahrung der gesammelten Luft, ehe sie zur Analyse gelangt, nicht ohne Einfluss auf die Kohlensäure geblieben sein, da Regnault eine Absorption derselben durch Glas beobachtete.

---

2) Ueber einige japanische Legirungen.

Unter den mancherlei in Japan üblichen Legirungen hat R. Pumpelly (Sill. Amer. Journ. [2] 42, No. 124, p. 43) einige der bemerkenswerthesten, deren Darstellung gewöhnlich geheim gehalten wird, von einheimischen Metallarbeitern bereiten gesehen und theilt darüber Folgendes mit.

1) *Shakdo* ist eine Legirung von Kupfer und Gold, letzteres schwankend zwischen 1 und 10 p.C. Die daraus angefertigten Gegenstände werden polirt und hierauf in einer Lösung von Kupfervitriol, Alaun und Grünspan gesotten, wodurch sie eine schöne bläulichschwarze Oberfläche bekommen. Der Vf. meint, dass diese durch eine dünne Schicht Gold hervorgerufen werde, welche in Folge der beim Sieden bewirkten Wegnahme von Kupfer blosgelegt sei. Man benutzt das Shakdo zu mannigfaltigen Verzierungen, wie Degenscheiden, Pfeifen, Schnallen etc.

2) *Gin shi bu ichi*, eine Legirung von Kupfer und Silber, in welcher der Silbergehalt 30 bis 50 p.C. beträgt, nimmt,

wenn sie mit der vorhin erwähnten Lösung gesotten wird, eine sehr beliebte graue Farbe an und dient ebenfalls zu Verzierungen.

3) *Mokume* erhält man durch Uebereinanderschweissung verschiedener Legirungen und Metalle, indem man 30 bis 40 Blätter (Bleche) von Gold, Silber, Shakdo, Kupfer, Ginshibuichi etc. vereinigt, in die Platte tiefe concentrische Kreise und dreieckige Mulden eingräbt, um parallele oder gewundene Linien hervorzubringen, und dann die Platte bis zum Verschwinden der Vertiefungen aushämmert, polirt und schliesslich in der oben erwähnten Lösung siedet. Sie zeigt dann die Farben des Shakdo, Ginshibuichi und Kupfers.

4) *Sinchu,* verschiedene Messingarten mit 33,3 p.C. Zink (die beste) und 21,2 p.C. Zink (die geringere).

5) *Karakone* (Glockenmetall) wird dargestellt, indem man zuerst das Kupfer schmilzt und dann die übrigen Zusätze einträgt. Es giebt 4 Arten, die beste besteht aus 10 Th. Kupfer, 4 Th. Zinn, $^1/_2$ Th. Eisen, $1^1/_2$ Th. Zink; die zweite aus 10 Kupfer, $2^1/_2$ Zinn, $1^1/_3$ Blei, $^1/_2$ Zink; die dritte aus 10 Kupfer, 3 Zinn, 2 Blei, $^1/_2$ Zink; die vierte aus 10 Kupfer, 2 Zinn, 2 Blei.

6) *Lothmetalle* für Glockenmetall: 20 Messing, 10 Kupfer, 15 Zinn;

für Messing: 10 Sinchu (1. Qualität), $1^1/_2$ Kupfer, 6 Zink;
für Silber: 10 Silber, 5—3 Sinchu (1. Qualität);
für Ginshibuichi: 10 Silber, 5 Sinchu (1. Qualität), 3 Zink;
für Mokume: 10 Silber, $1^1/_2$ Sinchu (1. Qualität);
für Shakdo: 3 fein Shakdo und 10 Zink;
für Zinn: 10 Zinn und 5 Blei.

Die aus Japan oft in den Handel kommenden Gegenstände mit hellrother Oberfläche, welche man meist für lackirt oder emaillirt hält, werden aus Kupfer angefertigt, welches durch und durch Oxydul enthält, und nachdem die gewünschte Form gegeben ist, polirt und in der oben erwähnten Lösung gesotten.

3) Titrirung der zusammengesetzten Aetherarten.

Die Unsicherheit, welche eine Elementaranalyse für die Reinheit einer Aetherart oft darbietet, hat A. Wanklyn auf den Gedanken gebracht, statt dessen lieber die Titrirung als Prüfungsmittel anzuwenden. (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 170).

Reiner Essigäther und solcher mit 10 p.C. Alkoholgehalt geben z. B. nur einen Unterschied von 0,23 p.C. Kohlenstoff und 0,4 p.C. Wasserstoff, ein ähnliches findet statt beim essigsauren Amyloxyd, wenn es mit 10 p.C. Amylalkohol gemischt ist. Daher stammen wohl die abweichenden Angaben über den Siedepunkt des essigsauren Amyläthers.

Das Verfahren ist sehr einfach und ein ähnliches ist auch schon von Berthelot für gleichen Zweck angewendet worden. Eine titrirte Lösung von weingeistiger Kalilösung, etwa 6-procentig, wird im Ueberschuss zu der zu prüfenden Aetherart gebracht und in einer langhalsigen Flasche digerirt, wenn nöthig in zugeschmolzenem Rohr. Nach vollendeter Zersetzung, die meist durch Verschwinden des Geruchs nach Aether sich kennzeichnet, wird die ungesättigte Menge Kali zurücktitrirt. Dazu verwendet der Vf. eine etwa 4procentige Schwefelsäure und wählt als Marke die letzte deutlich alkalische Reaction, welche noch vorhanden ist, bevor der letzte Tropfen Säure das Lackmus roth färbt.

Die Belege, welche der Vf. aus Titrirungen des Benzoë-Butter-, Valerian- und Oxaläthers anführt, stimmen gut mit den berechneten Mengen überein.

---

4) Gehalt der Baumwollenfaser und einiger Samen an Phosphaten.

In der Regel nimmt man an, dass die Phosphate, welche bekanntlich reichlich in mancherlei Samen und anderen Pflanzentheilen vorkommen, nur dann richtig bestimmt werden können, wenn die organischen Bestandtheile zerstört sind. Calvert hat jedoch die Erfahrung gemacht, dass diess nicht zutrifft für Baumwolle und für einige andere Samen, vielleicht sogar für die meisten. (Journ. Chem. Soc. [2] 5, 303).

Verschiedene Baumwollensorten, sorgfältig gekämmt

und von den Samen gereinigt, wurden mit Wasser völlig erschöpft, die Lösung eingedampft, der Rückstand unter Zusatz von etwas Soda und Salpeter geglüht und in der Masse mittels Uranoxydsalz die Phosphorsäure bestimmt. Es enthielten

100 Grm.	ägyptische Baumwolle		0,055 Grm.	$\ddot{P}$
„ „	Orleans	„	0,049	„	„
„ „	Bengal	„	0,055	„	„
„ „	Surat	„	0,027	„	„
„ „	Carthagena	„	0,035	„	„
„ „	Macao	„	0,050	„	„
„ „	Cypern	„	0,050	„	„

Die so ausgewaschene Baumwolle wurde nachher getrocknet, verbrannt und die Asche auf Phosphate untersucht und man fand von letzteren nur noch Spuren vor.

Die gelöste Phosphorsäure scheint nach einer Probe an der cyprischen Baumwolle mit Magnesia verbunden zu sein, obwohl die Lösung auch Kalkerde enthielt. Der Vf. wird später diese Frage genauer beantworten.

Der Vf. wusch ferner aus den Aehren genommenen Weizen mit Wasser aus und fand in der Lösung beträchtliche Mengen Phosphorsäure und Magnesia. Ebenso verhielt es sich mit aus der Hülse geschälten französischen Bohnen. Schliesslich fand er dasselbe in dem Wasser, in welchem Kerne von Hasel- und Wallnüssen 48 Stunden lang eingeweicht gewesen.

---

5) Stickstoffbestimmungen in organischen Substanzen, wie Düngemitteln u. s. w.

werden nach Ch. Mène zweckmässig nach folgender Methode vorgenommen (Compt. rend. t. 64, p. 62).

In eine irdene Retorte, wie solche bei der Bereitung des Sauerstoffs aus Braunstein angewandt wurde, bringt man Aetzkali und fügt dann die Substanz, die man vorher mit einer starken Natronlauge befeuchtet hat, in kleinen Ballen hinzu. Mit dieser Retorte wird ein mit einer Sicherheitsröhre versehener und mit verdünnter Salzsäure gefüllter Apparat verbunden. Die Retorte wird von oben an erhitzt und es entwickelt sich ein sehr gleichmässiger Strom von Ammoniak. Man kann die Hitze bis zur Kirschrothglühhitze steigen lassen,

ohne fürchten zu müssen, dass die Retorte Risse bekommt, und ist dann sicher, dass alle organische Substanz vollständig zerstört ist. Das Ammoniak wird als Ammoniumplatinchlorid gewogen. Directe Versuche mit Substanzen von bekanntem Stickstoffgehalt gaben sehr gute Resultate.

---

6) Mineralien aus der Smirgelgrube von Chester (Massachusets).

C. T. Jackson hat folgende analysirt (Sill. Amer. Journ. [2] 42, 107).

1) *Andesin.* Das von Shepard Indianit und vom Vf. für körnigen Quarz gehaltene Gestein gab sich bei der Analyse als Andesin zu erkennen. Dicht, feinkörnig in Textur, Bruch muschelig. Spec. Gew. 2,586. Härte = 7,5. Grünlich weiss. Zusammensetzung:

Kieselerde . .	62,00	60,00
Thonerde . .	24,40	25,00
Kalk	3,50	
Magnesia . .	0,70	
Natron . . .	8,07	
Wasser . . .	1,00	
	99,67	

2) *Margarit.* Spec. Gew. 3,03. Härte 3,5—4.

Kieselerde	29,84
Thonerde	53,84
Kalkerde	10,38
Magnesia	0,24
Alkalien	2,46
Wasser	1,32
Eisenoxyd	0,30
	98,38

3) *Diaspor.* Prismatische Krystalle, die mikroskopische von Brookit enthalten. Härte = 7. Spec. Gew. 3,39.

Wasser	14,8	14,75
Thonerde	83,0	—
Eisenoxyd mit Titansäure	3,0	4,50

---

7) Ueber feuerfesten Thon aus der Umgebung von Basel hat Dr. Friedrich Goppelsröder Versuche angestellt. Der Thon, welcher zu feuerfesten Backsteinen benutzt wird, findet sich bei Hofstetten und Witterschwiler.

Physikalische Eigenschaften.

Die Farbe von No. 1 und 2 war hellgelblich grau bis gelb, stellenweise weiss, mit Adern von der Farbe des Eisenrostes; die von No. 3 war graulichweiss bis gelb mit denselben Adern.

Alle drei Proben hafteten stark an der Zunge, zerfielen in Wasser unter Bläschenentwicklung und gaben damit angefeuchtet eine bindende plastische gelbe Masse.

Beim Reiben im Achatmörser knirschten No. 1 und 2 ziemlich stark, No. 3 etwas weniger. No. 1 und 2 brausten mit Salzsäure übergossen nur schwach an einigen Stellen, No. 3 etwas. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure löste sich aus allen drei, am meisten aus No. 3 eine ziemliche Menge Eisenoxyd auf und färbte sich die Salzsäure stark gelb, während sich nur wenig Kalk löste.

Sie enthielten keinen Schwefelkies.

Beim Glühen schwärzten sie sich vorübergehend nur sehr schwach, enthielten also nur wenig organische Substanz. Nach dem Glühen sahen Nr. 1 und 2 röthlich, No. 3 ziegelroth aus.

Chemische Analyse.

In den Durchschnittsproben der drei bei 100° C. getrockneten Thonmuster fand sich, in Gewichtsprocenten:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Kieselerde	76,919 p.C.	78,911 p.C.	53,425 p.C.
Thonerde	11,358 „	7,171 „	22,730 „
Eisenoxyd	3,084 „	3,031 „	6,378 „
Kalkerde	1,793 „	1,991 „	4,990 „
Magnesia	0,481 „	0,272 „	0,530 „
Wasser und Organisches	4,117 „	6,590 „	9,920 „
Kali	2,248 „	1,413 „	1,355 „
Natron		0,620 „	0,672 „

Der Glühverlust betrug bei

No. 1: 3,998 Gewichtsprocent
„ 2: 2,909 „
„ 3: 7,422 „

Alle drei Thonproben enthielten neben chemisch gebundener Kieselerde noch Sand; beide sind in obigen Zahlen für Kieselerde inbegriffen.

Bekanntlich bestehen die feuerfesten Thone im Wesentlichen aus Kieselerde und Thonerde, von deren Mengenverhältnissen die Feuerfestigkeit abhängt. Durch einen Gehalt an Kalk, Eisenoxyd, Magnesia, Kali und Natron wird dieselbe vermindert; von diesen leicht schmelzbaren oder verschlackbaren Substanzen enthielten No. 1 und 2 eine unbedeutende Menge, No. 1 7,60 p.C., No. 2 7,32 p.C.; No. 3 enthielt weit mehr Eisenoxyd, Kalkerde und Magnesia, aber ungefähr gleich viel Alkalien, zusammen 13,93 p.C. Da die besten Sorten feuerfester Thone eine grosse Menge Kieselerde halten, so zeichnen sich No. 1 und 2 besonders vortheilhaft aus. Während aber No. 1 und 2 eine geringe Menge Thonerde enthalten, so gehört Thon No. 3 zu den ziemlich thonerdehaltigen. Dem schädlichen Einflusse des grösseren Eisenoxydgehalts wirkt der starke Quarzgehalt entgegen. Bei No. 3, welches weniger Kieselerde enthält, kann solche künstlich zugefügt werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass je reiner der hierzu benützte grobkörnige Sand ist, um so strengflüssiger die Waare wird. Durch eine länger andauernde Verwitterung und durch „Faulen“ kann der Eisengehalt, wenn nachher geschlämmt wird, ebenfalls vermindert werden.

Aus den Analysen der drei Proben ergiebt sich, dass hier, wie es auch anderwärts der Fall ist, Thonsorten von abweichender chemischer Zusammensetzung und also von verschiedenen Eigenschaften nahe bei einander vorkommen. Durch Mischung derselben in verschiedenen Verhältnissen werden Artikel für verschiedene Zwecke geliefert werden können.

8) Ueber ein Kieselessigsäureanhydrid.

Von

C. Friedel und **A. Ladenburg.**

(Compt. rend. t. **64**, p. 84.)

Diesen Körper erhält man sehr leicht, wenn man Siliciumchlorid auf Essigsäure oder Essigsäureanhydrid einwirken lässt. Die Einwirkung lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$SiCl_4 + 4C_2H_4O_2 = SiO_4(C_2H_3O)_4 + 4HCl\ ^*)$$

und

$$SiCl_4 + 2\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = Si(O.C_2H_3O)_4 + 4C_2H_3OCl.$$

Im ersten Falle entsteht Salzsäure, im letzten Chloracetyl, dessen Bildung wir nachgewiesen haben.

Am besten wendet man bei der Darstellung des Anhydrids ein Gemenge von Essigsäurehydrat mit Essigsäureanhydrid an, zu dem man etwas weniger als die entsprechende Menge Siliciumchlorid fügt. Man erhitzt diess Gemisch in einem Ballon, so dass die sich entwickelnden Dämpfe wieder in den Ballon zurückfliessen, so lange als sich noch Salzsäuredämpfe entwickeln. Nach dem Abkühlen erhält man das gemischte Anhydrid sehr schön krystallisirt.

Man befreit es von überschüssigem Essigsäureanhydrid und Chloracetyl, wäscht es mit wasserfreiem Aether und bringt es in trockne Luft.

Es ist dann ein krystallisirter schön weisser Körper, die erste krystallisirte organische Siliciumverbindung.

Bringt man ihn mit Wasser zusammen, so löst er sich darin unter Zischen auf und scheidet gallertartige Kieselsäure aus, während sich gleichzeitig Essigsäure bildet.

Unter gewöhnlichem Drucke lässt sich der krystallisirte Körper nicht destilliren; er zersetzt sich zwischen 160—170° unter Abscheidung von sehr aufgeblähter Kieselsäure und Essigsäureanhydrid. Bei 5 oder 6 Mm. Quecksilberdruck lässt er sich leicht ohne Zersetzung destilliren. Man erhält

*) H = 1, O = 16, C = 12, Si = 28, Cl = 35,5.

dann weisse, krystallinische Massen, die bei 110° schmelzen. Während der Destillation zeigt das Thermometer 148°.

Durch Alkohol wird er zersetzt unter Bildung von essigsaurem Aethyloxyd und gallertartiger Kieselsäure. In Aether löst er sich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Mit trocknem Ammoniak giebt er Acetamid und Kieselsäurehydrat.

Sowohl das mit Aether gewaschene, als auch das destillirte Product geben Zahlen, die folgender Formel entsprechen:

$$SiO_4(C_2H_3O)_4.$$

---

9) Zum Titriren des Kupfers

wendet man nach De Lafollye (Compt. rend. t. 64, p. 83) anstatt des Schwefelnatriums, welches sich sehr leicht bräunt, zweckmässig eine wässrige Lösung von Cyankalium an, die stets farblos ist. Sein Verfahren beruht auf der Eigenschaft einer ammoniakalischen Kupferlösung durch Zusatz von Cyankalium vollständig entfärbt zu werden. Es genügt also eine sehr verdünnte titrirte Lösung von Cyankalium in die ammoniakalische Kupferlösung zu tröpfeln, bis zu dem Punkte der vollständigen Entfärbung, der sehr bestimmt eintritt.

---

10) Einwirkung der Alkalimetalle auf Schiessbaumwolle.

Wentw. L. Scott hat zufällig die Beobachtung gemacht, dass wenn Schiessbaumwolle mit Kalium oder Natrium in Berührung kommt, sie sofort explodirt, auch wenn sie völlig trocken ist und wenn jegliche Reibung vermieden wird. Die Amalgame dieser Metalle wirken nicht entzündend.

Unter vielen anderen Metallen, die er prüfte, fand der Vf. nur noch das fein gepulverte Arsen von Wirkung, aber nur dann, wenn das Gemisch geschlagen wird.

(Report of the 35. Meet. of the Brit. Assoc. 1865 Notices and Abstracts p. 35.)

---

11) Surrogat in der Papierfabrikation.

In Grossbrittanien pflegt man nach Dr. Stev. Macadam jetzt als Surrogat für Lumpen die Espartofaser, d. h. spani-

sches Gras zu verwenden, jedoch nicht für sich allein, sondern etwa zur Hälfte mit Lumpen vermischt. Denn die Faser ist sehr kurz und macht das Papier sehr zum Reissen geneigt.

Für die Zusammensetzung der Faser giebt der Vf.:

Wasser	9,62
Cellulose	56,28
Eiweissstoffe	5,46
Oel	1,23
Stärke, Gummi etc. . .	22,37
Asche	5,04

Das gereinigte Gras wird mit Natronlauge behandelt und die gebrauchte Natronlauge entweder mit kohligen Materialien (Sägespänen etc.) eingedampft und erhitzt, um Soda zu gewinnen oder in grossen Cisternen gesammelt, von wo sie allmählich in den Boden sickern. Man darf sie nicht in Flüsse laufen lassen, weil sie selbst verdünnt die Fische schnell tödtet.

Das aus dem spanischen Gras gefertigte Papier dient zur Zeit als Druckpapier für die meisten schottischen Zeitungen.

(Report of the 35. Meet. of the Brit. Assoc. 1865. Notices and Abstracts p. 33.)

12) Saphir auf der Smirgelgrube in Chester.

Neuerdings hat C. T. Jackson auf der Smirgelgrube Chester in Massachusets einen $^3/_{10}$ Zoll langen Saphir gefunden, ausgebildet als sechsseitige Doppelpyramide. Der Krystall war in magnesiahaltigen Kalkstein oder krystallisirten Dolomit eingebettet.

(Sillim. Amer. Journ. [2] 42, No. 126, p. 421.)

LXV.

Ueber das Glas.

Von

J. Pelouze.

(Compt. rend. t. 64, p. 53.)

Das Glas, dessen Untersuchung ich im ersten Theile dieser Arbeit gebe, besteht aus Kieselsäure, Natron und Kalk; es enthält jedoch, da es in Thontiegeln bereitet wurde, etwas Thonerde und Eisenoxyd. Ferner findet man, wie ich früher angegeben habe, eine kleine Menge schwefelsaures Natron darin.

Das Natronsalz, was mit dem Sand und dem Kalk geschmolzen wird, ist bald schwefelsaures, bald kohlensaures Salz. Im letzteren Falle ist die Mischung gewöhnlich folgende:

Weisser Sand	290
Kohlensaures Natron . .	100
Kohlensaurer Kalk . .	50

und diess giebt ein Glas von folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	77,04
Natron	15,51
Kalk	7,41

Im ersten Falle ist die Mischung diese:

Weisser Sand	270
Schwefelsaures Natron .	100
Kohlensaurer Kalk . .	100
Holzkohle	6—8

was folgende Zusammensetzung des Glases liefert:

Kieselsäure	73,05
Natron	11,79
Kalk	15,16

Diese beiden Glassorten werden in den Glasfabriken von Saint-Gobain dargestellt.

Es ist sowohl in technischer Beziehung wichtig, als auch von theoretischem Interesse, die Menge Sand kennen zu lernen, die man in das Glas einführen kann.

Die sehr feuerfesten Tiegel und die hohe Temperatur

der mir zu Gebote stehenden Oefen gestatteten mir Versuche darüber auszuführen.

Ich will die Details der Versuche hier nicht anführen, will nur erwähnen, dass ich die Menge des Sandes bis auf 400 Th. Sand statt 270—290 Th. steigern konnte.

Das Glas aus einer Mischung von 400 Th. Sand, 100 kohlensaurem Natron und 50 kohlensaurem Kalk besteht aus:

Kieselsäure	82,24
Natron	12,01
Kalk	5,75
	100,00

Das aus 400 Th. Sand, 100 schwefelsaurem Natron und 100 kohlensaurem Kalk enthält:

Kieselsäure	80,07
Natron	8,73
Kalk	11,20
	100,00

Nimmt man anstatt 400 Th. Sand nur 350 auf 100 schwefelsaures Natron und 100 kohlensauren Kalk, so hat das Glas folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	77,80
Natron	9,70
Kalk	12,50
	100,00

Es wurde eine Glastafel von 12 Meter Fläche und 11 bis 12 Mm. Dicke auf gewöhnliche Weise in einem Gasofen mit folgender Mischung dargestellt:

Sand von Chamery . .	350 Kilo
Schwefelsaures Natron .	100 „
Schwefelsaurer Kalk .	100 „
Arsenik	1 „
Kohle	6,5 „

Diese Mischung wurde in einen Hafen eingetragen. Die erste Schmelze dauerte ungefähr $1^1/_2$ Stunde länger als in den nebenstehenden Häfen, bei der zweiten Schmelze betrug diese Differenz ungefähr eine Stunde. Ein drittes Eintragen wurde nicht ausgeführt. Beim Giessen zeigt das Glas viel Sandkörner. Der Hafen verblieb im Ofen. Beim dritten Eintragen der andern Tiegel war das Glas klar und der Hafen erhielt etwas Beschickung.

Diess Glas gab die erste Tafel; es war merklich härter als das der nächsten Häfen, gut durchsichtig, enthielt aber noch einige Sandkörner. Der Hafen wurde wieder in den Ofen gebracht und ausgegossen. Das an den Wänden hängende Glas zeigte sich nach dem Erkalten milchig getrübt. Die Tafel aus diesem Glase wurde nach 4 Tagen aus der Form entfernt.

Die Theile, die auf der heissesten Stelle der Giessplatte gelegen hatten, zeigten die angehende Entglasung durch ein opalartiges Ansehen; die anderen hatten ihre Durchsichtigkeit behalten.

Beim Erhitzen dieses Glases bis zum Erweichen wurde es schnell vollständig entglast.

Das mit kohlensaurem Salz und 400 Th. Sand dargestellte Glas wurde gekühlt, bei einer etwas höheren Temperatur als die der Giessplatte, und zeigte sich dann undurchsichtig und entglast, es glich dem Bisquitporcellan. Ich fand, dass es nicht mehr als 3—4 Tausendtel schwefelsaures Natron enthielt, anstatt 2 p.C., wie es das Glas von gewöhnlicher Mischung enthält.

Das 350 Theile reine Kieselsäure enthaltende Glas ist sehr schön, obgleich schwach opalisirend; nach den Versuchen von Baille ist es ein schwach lichtbrechendes Crownglas und demnach sehr gut zu Mikroskoplinsen geeignet. Es zeigt fast dieselbe Dispersion wie das gewöhnliche Crownglas von Saint-Gobain, ist aber weniger lichtbrechend als dieses.

Die Versuche über Kühlen des sehr kieselreichen Glases sind sehr oft gemacht worden und stets erhielt man Gläser, die sich leicht entglasten, woraus man sieht, dass es unmöglich ist, das durch lange Erfahrung geprüfte Mengenverhältniss des Sandes zu den Basen zu erhöhen. Ueberschreitet man es nur um einige Hundertstel, so läuft man Gefahr, das Glas trübe werden zu sehen.

Ein geringerer Sandzusatz giebt bekanntlich ein leicht flüssigeres, weniger hartes und leichter angreifbares Glas, das sich allerdings weniger leicht entglast.

Thonerdeglas.

Man findet in allen Glassorten Thonerde, weil man sich in den Fabriken ausschliesslich der Thonhäfen bedient, die durch die Mischung angegriffen werden.

Die gewöhnlichen Gläser enthalten im Allgemeinen mehr Thonerde, als die weissen. Berthier fand 10,5 p.C. Thonerde im Glase von Saint-Etienne und Dumas bis 14 p.C. in einer andern Glassorte des Handels.

Die Eigenschaft des Bouteillenglases, sich leichter zu entglasen, als die einfacheren Gläser, wie Tafelglas, Fensterglas, schreibt man der Thonerde zu. Aber es ist keineswegs nachgewiesen, dass gerade das Bouteillenglas diesen Fehler in ausgezeichnetem Grade besitzt, directe Versuche scheinen sogar das Gegentheil zu beweisen und die von mir gemachte Annahme zu bestätigen, dass die Erscheinung der Entglasung stets auf ein hohes Verhältniss von Kieselsäure hinweist.

Ich bereitete ein Thonerdeglas von der einfachsten Zusammensetzung, durch Zusammenschmelzen dieser Base mit Kieselsäure und kohlensaurem Natron.

250 Th. Sand, 100 kohlensaures Natron und 25 reine trockne Thonerde wurden zusammengeschmolzen. Es gelang mir aber nicht, eine vollständige Läuterung herbeizuführen, trotzdem dass ich die Masse 120 Stunden im Gasofen bei sehr hoher Temperatur stehen hatte.

Das Thonerdeglas ist weiss, gut durchsichtig, vom spec. Gew. 2,380; es ist demnach viel leichter als Tafelglas. Seine Zusammensetzung ist folgende:

Kieselsäure	75,00
Natron	17,40
Thonerde	7,60
	100,00

Ich stellte mir andererseits Gläser, die sich leichter bearbeiten liessen, dar, durch Zusatz von kohlensaurem Kalk zu der Mischung von Sand, kohlensaurem Natron und Thonerde.

Zu folgender Mischung:

Sand	250
Kohlensaures Natron . .	100
Kohlensaurer Kalk . .	50

fügte ich nach und nach

I.	reine und trockne Thonerde				30	Theile
II.	„	„	„	„	40	„
III.	„	„	„	„	50	„
IV.	„	„	„	„	60	„
V.	„	„	„	„	70	„
VI.	„	„	„	„	80	„
VII.	„	„	„	„	90	„
VIII.	„	„	„	„	100	„

No. I blieb 24 Stunden im Ofen; es gab ein leichtflüssiges Glas; läuterte sich aber nur sehr langsam, was jedenfalls damit im Zusammenhange steht, dass es selbst bei sehr hoher Temperatur viel teigiger als das thonerdefreie Glas ist.

Ich glaubte, dass die Thonerde sich so wie Chromoxyd, mit dem sie isomorph ist, verhalten und sich aus dem Glase in Form von Krystallen abscheiden würde. Diess geschah nicht, das Glas blieb homogen und durchsichtig.

Es wurden Stücken dieses Glases bis zum Erweichen erhitzt. Erst nach 48 Stunden bemerkte man Spuren angehender Entglasung, aber die innere Masse blieb klar.

No. II und III verhielten sich beim Schmelzen und Wiedererhitzen wie No. I.

No. IV, ist ein wenig teigiger und leichter zu entglasen.

No. V unterscheidet sich nicht mehr vom thonerdefreien Glas: es scheint sich weniger leicht zu entglasen als No. IV. Nach 240stündigem Erhitzen bis zum Weichwerden war es noch nicht entglast, während Spiegelglas hierbei vollständig entglast war.

No. VI enthält Spuren von nicht eingeschmolzener Thonerde, man kann es als das thonerdereichste Glas ansehen, das man aus dem oben angegebenen Material unter den genannten Umständen erhält.

Nach diesen Thatsachen und gegen die allgemeine Annahme scheint die Thonerde die Entglasung nicht herbeizuführen; jedenfalls ist sicher, dass Natron-Kalkglas, welches starke Quantitäten von Thonerde enthält, viel schwieriger zu entglasen ist als Spiegelglas.

Immer wurden vergleichsweise bei den Versuchen neben dem Thonerdeglas Stücken von Spiegelglas erhitzt.

Das kalkhaltige Thonerdeglas ist gefärbter als Glas ohne diesen Zusatz. Diess hängt damit zusammen, dass das kalkhaltige Glas die Tiegelmasse viel stärker angreift, als das Alkali-Thonerdeglas, indem durch den Kalk-Zusatz mehr Thonerde in das Glas eingeht.

Nach den optischen Versuchen, die Baille mit diesen Glassorten angestellt hat, sind es Crowngläser mit sehr schwachem Brechungsvermögen. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass mit dem Zusatz von Thonerde der Brechungsindex sich erhöht, während in demselben Maasse die Dispersion abnimmt. Beim Krystallglas im Gegentheil wächst sowohl die brechende Kraft als auch die Dispersion mit dem Gehalte an Blei.

Magnesiaglas.

Magnesia bildet mit Kieselsäure und Natron ein weisses Glas, das dem gewöhnlichen Glase gleicht.

Es wurde ein gutes Product erhalten beim Zusammenschmelzen von

Sand	250 Th.
Kohlensaurem Natron	100 „
Magnesia	50 „

das folgende Zusammensetzung gab:

Kieselsäure	68,9
Natron	16,2
Magnesia	14,9
	100,0

Das spec. Gew. betrug 2,47. Es ist etwas weniger leicht schmelzbar und teigiger als das Spiegelglas. Es entglast sich sehr leicht.

Ein anderes Glas wurde aus folgendem Gemisch dargestellt:

Sand	250 Th.
Kohlensaures Natron	100 „
Kohlensaurer Kalk .	60 „
Magnesia	50 „

was diese Zusammensetzung gab:

Kieselsäure	65,7
Natron	15,0
Kalk	7,3
Magnesia	12,0
	100,0

Der Tiegel, welcher diess Glas enthielt, wurde bei einer verhältnissmässig niederen Temperatur aus dem Ofen entfernt. Es zeigte sich, das die glasige Masse mit einer Krystallschicht bedeckt war. Bei der Kühlung bekam die Masse sehr schnell das Ansehen des verglühten Porcellans.

Um ein ganz durchsichtiges Glas zu erhalten, muss man es sehr flüssig ausgiessen und bei so niederer Temperatur als möglich kühlen.

Sein spec. Gew. beträgt bei + 15° 2,54.

Man sieht hieraus, dass die Magnesiagläser sehr leicht entglast werden und dass man suchen muss, das Kalk-Magnesiaglas bei Glasgemischen, die oft wieder aufgewärmt werden müssen, zu vermeiden.

Es geht hieraus hervor, dass die Kieselsäure sich in sehr wechselnden Verhältnissen mit den Basen zu verbinden vermag, und dass man in ein Glas die verschiedenartigsten Oxyde mischen kann, ohne dass dadurch die Mischung nach dem Erkalten ungleichförmig wird. Die Formeln, die einige Chemiker gewissen Glassorten des Handels gegeben haben, sind demnach ganz ohne Werth. Ueberdiess war das Aequivalent des Silicium bis zum Jahre 1845 nur schlecht bestimmt.

Die Gläser können nur als einfache Gemenge verschiedener bestimmter Verbindungen betrachtet werden.

Ueber die Färbung des Glases.

Glas, das in einem Platintiegel aus reinem kohlensauren Natron, weissem mit Salzsäure gewaschenen Sand von Fontainebleau und aus weissem Marmor dargestellt, zeigte eine ausserordentlich schwache grünliche Färbung, die aber bei einer Dicke von einigen Centimetern deutlich wahrzunehmen war.

Ob diese Färbung dem Glase eigenthümlich oder durch Spuren von Eisen hervorgebracht ist, habe ich nicht entschieden. Es wurde mehrere Monate lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, ohne dass eine Veränderung daran wahrgenommen werden konnte.

Das Glas, was fabrikmässig in Thontiegeln aus den

besten Rohmaterialien, aus reinem schwefelsauren Natron oder aus kohlensaurem Natron von 85° dargestellt wird, zeigt entweder eine gelblichgrüne oder meergrüne Farbe, die von Eisen, welches man nie vermeiden kann, herrührt. Das eisenhaltigere Fensterglas ist grüner gefärbt als das Spiegelglas.

Alle diese Glassorten färben sich im Sonnenlichte mehr oder weniger gelb und zwar um so stärker, je weniger grünlich sie vor der Bestrahlung waren. Es genügt bei hellem Sonnenlicht eine Bestrahlung von einigen Stunden, um die Farbenwandlung beobachten zu können und die dicksten Glasstücken werden in Zeit von einigen Wochen durch die ganze Masse gelb.

Der Schnitt gewisser Fenstergläser erscheint nach der Bestrahlung fast schwefelgelb. Jede Fensterscheibe wird unter dem Einflusse des Lichts gelb und wenn man diess nicht immer bemerken kann, so liegt diess an der geringen Dicke der Schicht, die fast nie $1^1/_2$ Mm. überschreitet.

Das von einem starken Eisengehalt sehr tief gefärbte grüne Fensterglas unterliegt im Lichte einer Veränderung. Aber selbst nach jahrelanger Bestrahlung zeigt es noch die grüne Farbe, wenn auch etwas verändert. Ich glaube, dass alle Tafelglassorten des Handels vom Lichte verändert werden.

Eine Fensterglassorte, das sogenannte Doppelglas (zweimal so dick als gewöhnliches), färbt sich sehr auffallend; nimmt man eine weisse Unterlage, so erkennt man deutlich eine gelbe Färbung.

Erhitzt man die durch das Licht gelb gefärbten Gläser wieder bis zum Dunkelrothglühen, so nehmen sie die ursprüngliche schwach grünliche Farbe wieder an. Durch Bestrahlung werden sie wieder gelb gefärbt und durch neues Erhitzen erlangen sie ihre frühere Farbe wieder. Diesen Versuch kann man mit demselben Material immer wieder anstellen. Das Glas behält seine Durchsichtigkeit und erhält weder Streifen noch Bläschen.

Eine Temperatur von 300—350° ist noch zu niedrig, um die Farbenwandlung hervorzubringen.

Im diffusen Tageslichte, in einem Zimmer z. B., scheint sich das Glas nicht gelb zu färben oder wenigstens erst nach

einer langen Reihe von Jahren. Ich habe Glasstücke seit 15—20 Jahren aufbewahrt, ohne dass sich ihre Farbe merklich verändert hätte.

Bevor ich diese Erscheinungen zu erklären versuche, will ich noch anführen, dass

1) Reines Glas, das frei von schwefelsauren Alkalien und ohne Eisengehalt ist, sich nicht färbt.

2) Dass bei gleichem Metallgehalte das Eisenoxyd viel weniger färbt als das Oxydul, und dass die Gelbfärbung viel stärker ist, als dass sie durch den Eisengehalt des Glases bedingt sein könnte.

3) Dass nur eine Spur eines Sulfurets nöthig ist, um das Glas gelb zu färben.

Jedes Glas, was durch das Sonnenlicht gelb gefärbt wird, enthält Eisenoxydul und schwefelsaures Natron. Durch die Wirkung des Lichts wird aus diesen Eisenoxyd und Schwefelnatrium gebildet, welche beide aber durch die Einwirkung der Hitze die ursprünglichen Verbindungen regeneriren und dem Glase die frühere Färbung ertheilen.

Die Reactionen zeigen in dem durch das Sonnenlicht gelb gefärbten Glase eine Spur von Schwefelmetall an, während sich in dem Glas vor der Bestrahlung nicht die kleinste Menge nachweisen liess.

Ich habe früher gezeigt, dass die Metalloide, Kohlenstoff, Silicium, Bor, Phosphor und Wasserstoff das Glas gelb färben, weil sie das schwefelsaure Salz zu Schwefelmetall reduciren; reines Glas wird von diesen reducirenden Mitteln, weil es frei von schwefelsaurem Natron ist, nicht gefärbt.

Die Erscheinung, dass Glas, welches durch Sonnenlicht gelb geworden ist, sich beim Erhitzen entfärbt, während das auf andere Weise durch Einwirkung von reducirenden Mitteln oder durch directen Zusatz von Schwefelmetall gelb gefärbte Glas diess nicht thut, erklärt sich auf folgende Weise:

In dem Glase, was durch Reduction des schwefelsauren Salzes bei hoher Temperatur gelb gefärbt worden ist, findet sich das Eisen in Form von Eisenoxydul, das auf Schwefelalkali ohne Wirkung ist.

Dagegen ist das Eisen in dem durch die Sonnenstrahlen

gelb gefärbten Glase, als Eisenoxyd vorhanden, welches in der Wärme das Schwefelalkali in schwefelsaures Metalloxyd umzuwandeln vermag.

Faraday hat eine eben so merkwürdige Färbung des Glases durch das Sonnenlicht beschrieben*). Er beobachtete, dass gewisse englische Fensterglassorten durch andauernde Wirkung des Sonnenlichts eine purpurrothe Färbung annahmen. [Die gleiche Erscheinung hat sich an den Oberlichtgläsern der Münchner Pinakothek gezeigt. D. Red.]

Diese Färbung ist den Glasfabrikanten nicht unbekannt; sie erscheint bei den Glassorten, die gleichzeitig Eisenoxyd und Manganoxydul enthalten. Ist ein Glas zu dunkel gefärbt, so fügt man Pyrolusit in der Menge zu, dass alles vorhandene Eisen in Eisenoxyd übergeführt wird und das Mangan sich zu Oxydul reducirt. Manganoxydul färbt das Glas nicht und Eisenoxyd weniger als Oxydul.

Auch das im Lichte violett gefärbte Glas wird durch Einfluss der Hitze wieder entfärbt. Erhitzt man es nahe zur Dunkelrothgluth, so geschieht die Umwandlung. Diess Glas abermals dem Sonnenlichte ausgesetzt, giebt nach einiger Zeit die Amethystfarbe, die durch Erhitzen wieder zerstört wird u. s. w.

Die Färbung scheint dadurch bewirkt zu werden, dass das Eisenoxyd einen Theil seines Sauerstoffs an Manganoxydul abgiebt und diess zu MnO_2 oder Mn_2O_3 oxydirt:

$$Fe_2O_3 + MnO = 2(FeO) + MnO_2$$

oder

$$Fe_2O_3 + 2(MnO) = 2(FeO) + Mn_2O_3.$$

Die Erhitzung bringt demnach die entgegengesetzte Reaction hervor, welche die Entfärbung erklärt.

Die Thatsache aber, dass manganhaltiges Glas, das im Sonnenlichte violett gefärbt wird, auch durch plötzliches Abkühlen diese Färbung zeigt, wird durch diese Theorie nicht erklärt.

*) Ann. d. Chem. u. Phys. 25.

LXVI.

Ueber Hermann's Untersuchungen, das Niobium, Tantal und Ilmenium betreffend.

Von

C. Marignac.

Herr Hermann hat in mehreren Abhandlungen (dies. Journ. **99**, 21 u. 279; **100**, 385) meine Theorieen bezüglich der Constitution der Verbindungen des Niobiums und des Tantals bestritten; ich glaube aber, dass die Gründe, auf welche er sich dabei stützt, leicht zu widerlegen sind. Ohne auf die einzelnen Abhandlungen einzugehen, in welchen dieselben Einwürfe sich wiederholen, will ich nur die wichtigsten der letzteren zu beantworten versuchen. Hermann lässt den Werth der Thatsachen nicht gelten, welche zuerst meine Ueberzeugung bestimmt haben, nämlich den Isomorphismus der Fluorniobiate, Fluortungstate und der Fluortitanate (oder Fluorstannate), welche ich nach Analogie der Formeln

$$W\Theta_2Fl,\ Nb\Theta Fl_3,\ TiFl_4,$$

erkläre.

Dagegen, sagt Hermann (dies. Journ. **100**, 387), „wäre aber zu bemerken, dass Sauerstoff ein zweiwerthiges Element ist, während Chlor und Fluor einwerthig sind. Ersetzt man daher in jenen Oxyfluoriden den Sauerstoff durch Fluor, so sind $O = 2Fl$ und deshalb entsteht wieder:

$$WFl_6,\ NbFl_5,\ TiFl_4.$$

Von einer Gleichheit der stöchiometrischen Constitution dieser Verbindungen kann also gar keine Rede sein; folglich auch nicht von ihrer Isomorphie."

Dieser Einwand ist mir nicht klar. Wenn das Niobfluorür nicht dieselbe atomistische Constitution hat als das Titanfluorür, warum soll diess auch der Fall sein bei dem Niob-Oxyfluorid, welches nicht dieselbe Constitution als das entsprechende Fluorür hat? Indessen, wenn dieser Einwand auch in der ausgesprochenen Form unbegründet ist, so beruht er doch auf einer Idee, welche wenigstens einen gewissen scheinbaren Werth hat und welche mir schon von Blom-

strand*) entgegengehalten worden ist. Es ist wenig wahrscheinlich, dass die Atome zweier Elemente von verschiedener Atomigkeit, welche folglich nicht chemisch äquivalent sind, sich in isomorphen Verbindungen sollten ersetzen können.

Um einen Zweifel dieser Art erheben zu können, muss man, wie ich glaube, vergessen haben, dass hier der Hauptpunkt der Entdeckung des berühmten Begründers des Gesetzes des Isomorphismus liegt. Wenn Mitscherlich gefunden hätte, dass die Substitution zweier Elemente in isomorphen Verbindungen beständig nach äquivalenten Proportionen dieser Elemente erfolge, so würde er zwar ein interessantes Gesetz ermittelt haben, das aber ohne nützliche Anwendung für die Chemie wäre. Diese bedarf der Isomorphismus nicht, um die respectiven Aequivalente der Elemente zu bestimmen. Als er aber den Isomorphismus der überchlorsauren und übermangansauren Salze nachwies, so stellte er dadurch fest, dass die isomorphen Gewichte der beiden Körper ihren Atomgewichten gleich sind, selbst dann, wenn diese nicht chemisch äquivalent oder, um mich des gewöhnlichen Ausdrucks zu bedienen, selbst wenn die Atome der beiden Körper nicht dieselbe Atomigkeit, dieselbe Quantivalenz haben. Mn ist chemisch äquivalent Cl_2, ersetzt aber isomorphisch nur Cl.

Später hat man erkannt, dass dasselbe Princip den Isomorphismus mehrerer Verbindungen erklärte, deren Constitution in Aequivalenten ausgedrückt, verschieden scheint, während sie in Atomen dieselbe ist. So den Isomorphismus des kohlensauren Kalks in seinen beiden Formen, und des salpetersauren Kalis und Natrons

$$\dot{C}a\dot{C}\Theta_3,\ K\dot{N}\Theta_3,\ Na\dot{N}\Theta_3,$$

der des überchlorsauren Kalis und des schwefelsauren Baryts

$$K\dot{C}l\Theta_4,\ Ba\dot{S}\Theta_4.$$

Immerhin sind aber die letzten Thatsachen minder beweisend, denn nicht alle Chemiker nehmen die Verschiedenheit der Atomigkeit des Baryums und Calciums einerseits und der Alkalimetalle andererseits an. Es sind isolirte That-

*) Dies. Journ. 99, 40.

sachen, man kann immer geneigt sein, in denselben eine zufällige Uebereinstimmung der Formen zu sehen.

Ich glaube aber einen neuen und schlagenden Beweis für das von Mitscherlich entdeckte Princip aufgefunden zu haben, indem ich den Isomorphismus der Fluortitanate und der Fluortungstate nachwies. In der That nehmen alle Chemiker an, dass der Sauerstoff zweiatomig, das Fluor aber einatomig ist. Dazu war dieser Isomorphismus nachgewiesen, nicht etwa in einem einzelnen Falle, sondern durch die Vergleichung von zwei Gruppen paralleler Verbindungen, so dass der Gedanke an eine zufällige Uebereinstimmung ausgeschlossen ist.

Deshalb nahm ich keinen Anstand, als ich den allgemeinen Isomorphismus der Fluorniobiate mit den zwei vorhergehenden Gruppen erkannt hatte, in diesen Salzen die Gegenwart von einem Atom Sauerstoff anzunehmen, das nöthig ist, um die Stelle des Atoms Fluor einzunehmen, welches sie weniger enthalten, als die Fluortitanate.

Ich wüsste nicht, warum man anstehen sollte, anzunehmen, dass ein einatomiges Element in isomorphen Verbinbindungen Atom für Atom ein zweiatomiges Element vertreten könne, während man ihm ohne Schwierigkeit dasselbe Volum in Gasform und dieselbe specifische Wärme beilegen kann. Die ganze atomistische Theorie ist auf das Princip gegründet, dass die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften der Elemente, ihr Volumen, ihre specifische Wärme, ihr Einfluss auf die krystallinische Gestaltung ihrer Verbindungen, in directem Verhältniss stehe zu ihren Atomgewichten, keineswegs aber zu ihren Aequivalenten oder in andern Worten, dass die Atomigkeit der Elemente keinen Einfluss äussert auf diese physikalischen Eigenschaften ihrer Atome.

Als den deutlichsten Beweis für die Constitution, welche ich der Niobsäure beilege, habe ich die Existenz des Kalium-Fluorniobats angegeben, $NbFl_5,2KFl$, welches beim Glühen mit überschüssigem Bleioxyd keinen Gewichtsverlust erleidet, also kein Fluor als Fluorwasserstoffsäure enthält. Hermann kann die Existenz einer solchen Verbindung nicht annehmen, er behauptet, sie müsse Fluorwasserstoff enthalten. Später

(dies. Journ. **100**, 388) glaubt er, diess bewiesen zu haben, indem er fand, dass das Salz schon bei 80° Fluorwasserstoffsäure entwickelt und dass es noch unter der Rothglühhitze einen Verlust von 12,25 p.C. erleidet. Man braucht aber das Salz gar nicht zu erhitzen, um diese Zersetzung hervorzubringen. Der feuchten Luft ausgesetzt, riecht dieses Salz beständig nach Fluorwasserstoff und verwandelt sich allmählich in Fluorniobat. Hermann's Versuch ist nicht beweisend; schon Berzelius hat angegeben, was alle Lehrbücher der analytischen Chemie wiederholen, dass es nicht möglich ist, das Krystallwasser oder die Fluorwasserstoffsäure in den meisten Fluorüren durch einfaches Glühen zu bestimmen, weil die atmosphärische Feuchtigkeit eine Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure und eine theilweise oder vollständige Umwandlung des Fluorürs in Oxyd veranlasst. Der Versuch Hermann's würde nur dann von Werth gewesen sein, wenn er ihn bei Gegenwart einer starken Basis, Bleioxyd, Kalk oder Magnesia, in hinreichendem Ueberschusse angestellt hätte, um das Fluorür dadurch gegen die Einwirkung der Luft zu schützen.

Hermann verwirft die Formel, welche ich dem Tantalchlorür beilege, weil sie sich nicht mit der von Deville für diese Verbindung gefundenen Dampfdichte vereinigen lasse. Deville und Troost haben aber die Dichte des Chlorürs aufs Neue bestimmt (Compt. rend. t. **64**, 294), wobei sie die von mir angegebene Methode zur vollständigen Trennung der Niobsäure von der Tantalsäure benutzten und dabei ein Resultat erhielten, welches vollständig mit meiner Formel übereinstimmt und dadurch meiner Theorie eine der festesten Stützen gegeben.

Hermann wird gewiss nicht behaupten wollen, dass die neue Bestimmung falsch, die alte aber, welche mit einem Gemenge von Tantalchlorid und Niobchlorid angestellt war, allein richtig sei, obwohl er dem Niobchlorür eine Dichtigkeit beilegt, welche von dem, der sie bestimmt hat, selbst als ungenau erkannt worden ist. Man würde dann auch den Versuch von Deville und Troost für falsch erklären müssen, wobei sie weisses Niobchlorür aus der Verbindung des gelben

Chlorürs mit Niobsäure erhielten, eben so die früheren Versuche von Blomstrand, welcher weisses Chlorid bei der Sublimation in einem unwirksamen Gase in Niobsäure und gelbes Chlorür sich zersetzen sah. Ich glaube, dass Hermann bei der Analyse der niobsauren und tantalsauren Alkalisalze eine ungenaue Methode anwendet. Bei derselben wird das Wasser durch Glühen, das Alkali aus dem Verluste bestimmt; hierbei muss zu wenig Wasser gefunden werden in Folge der Absorption von Kohlensäure und demgemäss zu viel Alkali. Hermann leugnet diess und meint, der gerügte Fehler könne vermieden werden, wenn man die Salze gegen den Zutritt der Kohlensäure schütze. Diess dürfte aber schwierig sein und Hermann hat nicht angegeben, welche Mittel er dabei anwendet. Angenommen aber auch, dass es ihm gelungen sei, so würde er doch kein viel genaueres Resultat erhalten haben. Die Versuche von H. Rose*) haben gezeigt, dass sich diese Salze schon bei 100° in Alkalihydrate und saure Salze zerlegen. Sind nun die kaustischen Alkalien, welche sich bei dieser Temperatur bilden, gegen Kohlensäurezutritt geschützt, so werden sie trotz des Glühens Wasser zurückhalten und der Gewichtsverlust kann nicht genau die Menge des im Salze enthaltenen Wassers angeben.

Hermann sucht meinen Einwand zu entkräften, indem er seine Analyse mit der meinigen vergleicht und zeigt, dass er weniger Alkali erhalten hat als ich. Diess würde aber nur beweisend sein, wenn die von uns analysirten Salze nach derselben Methode bereitet worden wären, was aber nicht der Fall ist. Die ausserordentliche Mannigfaltigkeit der Verbindungen, welche die Metallsäuren dieser Gruppe mit den Alkalien bilden, macht es wenig wahrscheinlich, dass unter verschiedenen Bedingungen erhaltene Salze derselben identisch sein sollten. Abgesehen von der absoluten Verschiedenheit unserer Ansichten über die Constitution der Säuren des Niobs und Tantals sind Hermann und ich auch noch in Bezug auf einen anderen Punkt im Widerspruch. Hermann nimmt in den meisten niobhaltigen Mineralien die Existenz

*) Pogg. Ann. 101, 15; 107, 575; 113, 118.

eines neuen Elements, des Ilmenium, an, dessen Säuren von denen des Niobs verschieden, aber sehr schwer von ihnen zu trennen sein sollen. Ich habe dagegen zu zeigen gesucht, dass in den Columbiten sowohl als im Euxenit, die Niobsäure blos von Titansäure (ausser von Tantalsäure) begleitet sei und ich habe der Unvollkommenheit der Scheidungsmethoden für die beiden Säuren, die von denen der Niobsäure abweichenden Eigenschaften der Ilmensäure Hermann's zugeschrieben, welche ich nur für Gemenge von Niobsäure und Titansäure halte.

Hermann ist neuerdings *) auf diesen Gegenstand zurückgekommen und hat eine grosse Anzahl von Ilmeniumverbindungen analysirt und beschrieben, zu welchen die Säure aus Aeschynit dargestellt war, der nach Hermann's Versuchen nur sehr wenig Niob (3,30 p.C. Niobsäure, neben 16,72 ilmeniger Säure, 12,28 Ilmensäure und 15,05 Titansäure) enthalten soll.

Ich habe eine Reihe von Versuchen über die Trennung der Titansäure von der Niobsäure und über die Zusammensetzung des Aeschynits angestellt, die zwar noch nicht vollendet sind, deren Hauptresultate ich aber bereits im Folgenden mittheilen kann.

1) Ausser der Methode durch Krystallisation ihrer Fluor-Kalisalze giebt keine der bekannten Verfahrungsweisen eine auch nur annähernde (20 p.C. etwa) Trennung der Niobsäure und der Titansäure.

2) Die rohe aus dem Aeschynit gewonnene Säure (51 p.C. ohngefähr) zeigt das spec. Gew. 4,265. Schon diese Zahl stimmt nicht mit der Zusammensetzung, welche Hermann dieser Säure giebt, denn da die Titansäure eine Dichte von 4 ohngefähr zeigt und die der Säure des Ilmeniums nach Hermann niedriger ist als 4, so kann das Gemenge beider keine grössere Dichte besitzen. Ich kenne keine Fehlerquelle, durch welche das spec. Gew. zu hoch gefunden werden könnte, wohl aber ist es sehr schwer den Fehler zu vermeiden, welcher zu niedrige Resultate geben muss, nämlich die Gegen-

*) Dies. Journ. 99, 279.

wart von Luft in so porösen Substanzen wie die geglühten Metallsäuren sind. Es bedarf eines sehr lange fortgesetzten Siedens, um diese Luft zu vertreiben. Ich halte es nicht für unmöglich, dass hier die Veranlassung zu den geringen von Hermann gefundenen Dichten liegen könne.

3) Die aus dem Aeschynit gewonnene Säure enthält etwa 40 p.C. Titansäure und 60 p.C. Niobsäure.

4) Diese Niobsäure, sobald sie vollständig von der Titansäure befreit ist, unterscheidet sich in keiner Beziehung von der des Columbits. Insbesondere hat sich mir niemals die Reaction gezeigt, welche Hermann (dies. Journ. 99, 287) als charakteristisch für die Säure des Ilmeniums angegeben hat, nämlich eine braune Färbung, wenn man sie durch Sieden mit Salzsäure und metallischem Zinn reducirt. Ich habe in diesem Falle niemals etwas anderes als die gewöhnliche blaue Farbe erhalten, zum mindesten, wenn der Versuch nicht bei Anwesenheit von Fluorwasserstoffsäure angestellt wurde, denn in diesem Falle löst sich die Niobsäure, welchen Ursprungs sie immer sein möge, in der That mit dunkelbrauner Farbe auf.

Ich glaube hiernach, dass alle von Hermann beschriebenen Fluorsalze des Ilmeniums nur Gemenge von Fluorsalzen des Titans und Niobiums sind. Ich würde versuchen in diesem Sinne die von Hermann gegebenen Analysen zu interpretiren, wenn ich nicht Zweifel an der Genauigkeit derselben hätte. Ich habe bereits oben die Gründe dafür angedeutet. Das Wasser wurde aus dem Gewichtsverluste der Salze bestimmt. Diess würde an sich keinen bedeutenden Fehler gegeben haben; da aber das Fluor nicht direct, sondern durch Differenz bestimmt wurde, so trifft der Fehler auch dieses Element. Ferner, das Fluor wurde durch die Differenz zwischen dem Gewichte der analysirten Substanz und der Summe der Gewichte des Wassers, des Kaliums und des Ilmeniums bestimmt. Wie soll aber das letztere bestimmt werden? Hermann nimmt im Aeschynit zwei verschiedene Säuren, die ilmenige Säure und Ilmensäure an, von welchen die zweite zweimal so viel Sauerstoff als die erste enthält. Das Ilmenium wird bei der Analyse in der Form der einen oder der andern

dieser beiden Säuren erhalten oder als ein Gemenge von beiden.

Die Menge des Metalls in den Säuren erkannte der Vf., wie er sagt, in folgender Weise:

„Das Verhältniss des Kaliums zu dem Gewichte der gefundenen Säuren gab das Aequivalent der Säuren des Ilmeniums, aus dem sich leicht erkennen liess, welche Art der Ilmensäure man vor sich hatte."

Diess ist eine unbestimmte Aufgabe, welche mehrere willkührliche Lösungen zulässt, weil man aus dem blossen Gewicht des Aequivalents gleichzeitig auf die Zahl der Atome des Ilmeniums und des Sauerstoffs schliessen muss. Indessen würden die zulässigen Lösungen doch eine grosse Wahrscheinlichkeit haben, wenn immer eine sehr genaue Uebereinstimmung mit den einfachen Formeln stattfände. Um zu sehen, bis zu welchem Punkte die von Hermann angenommenen Formeln durch seine Analysen für gerechtfertigt gelten können, habe ich für fünf Salze, deren Zusammensetzung er angiebt, die Rechnung wiederholt, welche er angiebt, indem ich die von ihm angenommenen Aequivalente zu Grunde legte. So, um ein Beispiel anzuführen, erhielt er in der zweiten Analyse 55,09 p.C. schwefelsaures Kali und 43,30 p.C. Metallsäure. Die Proportion $55{,}09 : 43{,}3 = 1088{,}8 : x = 855{,}8$ giebt das Aequivalent der Säure d. h. das Gewicht dieser Säure, welches bei der Analyse für je ein Aequivalent Kalium im analysirten Salze enthalten ist.

Im Folgenden sind die durch den Versuch gefundenen Aequivalente, die von Hermann angenommenen Formeln und die nach diesen Formeln berechneten Aequivalente zusammengestellt.

	Gefundenes Aeq.	Angenommene Formel	Berechnetes Aeq.
1)	1360,6	Il_2O_3	1609,4
2)	855,8	$^1/_2Il_2O_3$	804,7
3)	942,5	$^1/_4(Il_2O_3 + 2IlO_3)$	879,7
4)*)	816,8 oder 781,1	$^1/_5(Il_2O_3 + 2IlO_3)$	703,8
5)	628	$^2/_3IlO_3$	636,5

*) Diese Analyse ist zweifelhaft. Hermann giebt an, dass er 57,45 p.C. schwefelsaures Kali mit 29,97 Kalium erhalten habe, später

Nach Vergleichung dieser Zahlen muss ich den grössten Theil der Formeln für reine Hypothesen halten. Diesem Aufbaue von Hypothesen muss ich noch eine hinzufügen, deren Unwahrscheinlichkeit allein hinreichen würde, um gegen die Resultate solcher Berechnungen misstrauisch zu machen. Man muss nach Hermann annehmen, dass die zwei Säuren des Ilmeniums eine Eigenschaft besitzen, von welcher die Chemie kein Beispiel liefert, dass sie nämlich sowohl für sich geglüht als auch mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen werden können, ohne dadurch auf die beständigere der beiden Oxydationsstufen gebracht zu werden. Es scheint, dass Hermann selbst von dieser Thatsache nicht recht überzeugt ist, denn in der 3. und 4. Analyse (p. 284), in welcher er eine ilmenigsaure Ilmensäure erhalten zu haben angiebt, $Il_2O_3,2IlO_3$, erhält er nur dadurch eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Analyse und den angenommenen Formeln, dass er bei Berechnung der Menge des Ilmeniums in der Säure ihr dieselbe Zusammensetzung giebt wie der Ilmensäure.

Kurz, von den vier Elementen, welche die Fluorsalze enthalten, ist die Bestimmung des Wassers mit einer grossen Unsicherheit behaftet, die des Ilmeniums beruht nur auf Hypothesen, verbunden mit Rechnungsfehlern, die des Fluors wird aus dem Verluste erhalten und vereinigt folglich alle vorhererwähnten Fehler; nur das Kalium ist mit Wahrscheinlichkeit bestimmt.

Ich kann nicht umhin noch eine andere Ungenauigkeit in den von Hermann angewendeten analytischen Methoden zu bezeichnen.

Er suchte die Ilmensäuren aus der rohen Säure des Aeschynits auf die Weise zu gewinnen, dass er das Mineral mit saurem schwefelsauren Kali schmolz, die geschmolzene Masse mit heissem Wasser behandelte, welches die Titansäure löst und die Ilmensäure zurücklässt. Er fand dabei

aber in der vergleichenden Zusammenstellung der berechneten und der gefundenen Zahlen führt er 26,97 Kalium auf. 57,45 schwefelsaures Kali entsprechen aber 25,79 Kalium. Ich habe die Rechnung sowohl für 57,45 als für 26,97 Kalium ausgeführt.

selbst (p. 280), dass auch bei mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung es nicht gelingt, sie vollkommen von der Titansäure zu befreien. Zwei Seiten weiter aber wird bei der Analyse einer Titan- und Ilmeniumfluorverbindung nach Wägung des Gemenges der Säuren dasselbe mit doppelschwefelsaurem Kali geschmolzen, mit Wasser ausgezogen und das Gelöste als Titansäure, das Ungelöste als Ilmensäure betrachtet. Auf die Resultate so unsicherer Versuche gründet der Vf. eine Formel und leitet daraus Betrachtungen über die Heteromerie des Titanfluorürs und des Ilmenfluorürs, sowie über die Proportionen ab, in welchen sich die beiden Oxyde vertreten können.

Dieses Beispiel giebt dem Zweifel Raum, ob der Vf. bei seinen übrigen Analysen alle die Vorsichtsmaassregeln angewendet habe, welche erforderlich sind, um ihre Genauigkeit zu verbürgen.

LXVII.

Kryophyllit, eine neue Mineralspecies.

Gleichzeitig mit dem Danalit (dies. Journ. **99**, 368) kommen an demselben Fundorte noch andere bemerkenswerthe Mineralien vor, nämlich zwei Glimmerarten, Lepidomelan und eine neue, welche Cooke jun. *Kryophyllit* nennt, und ausserdem Malakon (Sillim. Amer. Journ. [2] **43**, No. 128, p. 217).

Der Kryophyllit krystallisirt in sechsseitigen oft 2 Zoll langen Prismen, welche ausgezeichnete basische Spaltbarkeit und 2 optische Axen besitzen, deren Winkel zwischen 55 und 60° variirt. Die Gleichförmigkeit der beiden Ringsysteme in Gestalt und Farbe zeigt, dass die Krystalle dem trimetrischen (rhombischen) System angehören, obwohl eine Messung mit dem Anlegegoniometer für die Neigung der Prismenflächen 120° ergab und in einem Fall auch die Flächen einer sechsseitigen Pyramide deutlich zu sehen waren. Ferner kommen häufig Zwillinge vor, deren Ebene die der Brachydiagonale parallele Abstumpfungsfläche der Prismenkanten

ist und dann fallen die Spaltungsebenen der beiden Krystalle vollständig zusammen, ein Beweis, dass die rhombischen Prismen rectanguläre, nicht schiefe sind (oder mit andern Worten, dass die Krystalle nicht monoklinisch (zwei und eingliedrig) sind, wie Senarmont behauptet, sondern zweigliedrig, rhombisch, 1 + 1axig). Die Ebene der optischen Axen fällt mit der Brachydiagonale des basischen Hauptschnittes zusammen.

Die Farbe des Minerals ist in der Richtung der Hauptaxe dunkel smaragdgrün und so tief, dass nur ganz dünne Blätter durchsichtig sind, in der Richtung der Nebenaxen ist sie braunroth. Strich hellgrau mit grünlichem Stich. Glanz harzartig auf den Spaltungsflächen. Härte 2—2,5. Spec. Gew. 2,909.

Vor dem Löthrohr schmilzt der Kryophyllit überaus leicht unter Aufschwellen zu einer grauen Emailkugel und giebt die Reactionen des Kali (stark), Lithion, Natron und Rubidium (schwach) im Spectralapparat. Im Glaskolben erhitzt, verändert er seine Farbe und bei Zusatz von Kalibisulfat giebt er starke Fluorreaction. Fein gepulvert zersetzt er sich vollständig, selbst durch schwache Mineralsäuren und hinterlässt pulverige Kieselerde.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: von demselben Pulver zersetzte man eine Probe durch Salzsäure und bestimmte Kieselsäure, Mangan, Eisen und Thonerde (letztere aus essigsaurer Lösung gefällt), die zweite Probe durch Schwefelsäure unter Ausschluss der Luft zerlegt, diente zur Bestimmung des Eisenoxyduls und Eisenoxyds, in der dritten durch Salzsäure zersetzten Probe wurden Magnesia und die Alkalien ermittelt, letztere als Sulfate und aus ihnen durch indirecte Analyse bloss Kali und Lithion berechnet. In einer Sonderprobe wurde das Fluor auf folgende Weise ermittelt: man zersetzte das Mineral durch verdünnte Schwefelsäure, setzte ein wenig Salpetersäure zu, rauchte zur Trockne und glühte eine Stunde lang, wog, behandelte den Rückstand mit Salzsäure und bestimmte im Filtrat von der Kieselsäure die Schwefelsäure als Barytsalz. Bezeichnet A das Gewicht des Minerals, B das des Glührückstandes, C das der Kieselsäure und D das der Schwefelsäure, so ist A + D — B das Gewicht

des Fluorsiliciums und B — C — D das Gewicht sämmtlicher Basen, das Eisen alles in Form von Oxyd. Diese Methode giebt nur gute Resultate, wenn die Menge des Fluors im Mineral nicht unter 1 p.C. ist, andernfalls ist die alte Methode Rose's vorzuziehen.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

						Sauerstoff aus dem Mittel	
Kieselsäure .	51,53	51,54	51,65	51,37	51,36	27,46	25,52
Fluorsilicium .	—	—	3,29	3,34	3,62	1,06	
Thonerde . .	16,76	16,77				7,82	
Manganoxyd .	0,33	0,35				0,10	8,51
Eisenoxyd . .	2,00	1,94				0,59	
Eisenoxydul .	8,00	7,96	45,06	45,29	45,02	1,76	
Magnesia . .	0,76	—				0,30	6,45
Kali	13,14	13,16				2,23	
Lithion . . .	4,05	4,06				2,16	
Natron . .	Spuren						
Rubidion .							

Addirt man den Sauerstoff von $\ddot{R}$ und $\dot{R}$, so verhält sich die Summe zum Sauerstoff der Kieselerde = 1 : 2, daraus kann man unter bestimmten Voraussetzungen die allgemeine Formel $\dot{R}\ddot{S}i$ ziehen oder $(^1/_2\dot{R}_3\, ^1/_2\ddot{R})\ddot{S}i_3$.

Da die Zusammensetzung obiger Proben von verschiedener Localität und verschiedenem Aussehen übereinstimmt und das Sauerstoffverhältniss der Basen zur Kieselsäure = 1 : 2 noch in keinem Glimmer bis jetzt bekannt ist, so macht der Vf. daraus eine neue Species. Er meint, dass diese das eine Grenzglied von den Abtheilungen der Glimmerarten ausmacht, die in der Zusammensetzung zwischen $\dot{R}_2\ddot{S}i$ und $\dot{R}\ddot{S}i$ variiren, und dass diese beiden Formeln die einzigen 2 bestimmten Typen der Glimmer sind, die Schwankungen in der Zusammensetzung aber von einer Beimischung dieser beiden isomorphen Species herrühren. Darauf deuten auch Senarmonts optische Untersuchungen hin, insofern je nach dem verschiedenen Mischungsverhältniss zweier krystallographisch isomorpher und optisch verschiedener Arten Producte resultiren, in denen die optischen Axen bald in der Ebene der längern, bald in der der kürzern Diagonale liegen. So mögen

auch die chemischen Schwankungen durch eine analoge isomorphe Mischung chemisch verschiedener Species veranlasst sein. Der Phlogopit und Biotit unterscheiden sich von andern Glimmern hinlänglich durch ihre Basen, aber von einander nicht hinreichend, denn der optische Unterschied ist nicht specifisch und wenn man den Ersatz von Monoxyden durch Sesquioxyde zulässt, so fällt auch die anscheinende Differenz in dem relativen Gehalt dieser Oxyde als Trennungsgrund weg. Man kann daher den Biotit ansehen als einen Phlogopit, in welchem ein gewisser Betrag von Magnesia durch Eisenoxydul oder Eisenoxyd ersetzt ist. So ist im Lepidomelan alle Magnesia durch Eisen ersetzt. Ebensowenig kann die Anwesenheit oder Abwesenheit einer kleinen Menge Lithions einen guten Unterscheidungsgrund zwischen Lepidolith und Muscovit abgeben. Beide zeigen im Sauerstoffverhältniss sehr grosse Schwankungen innerhalb der oben angeführten beiden Extreme und man könnte sie als Gemenge aus Kryophyllit und einem Mineral $\dot{R}_2\ddot{S}i$ ansehen, welches letztere vielleicht Lepidolith zu nennen wäre. Sie sind der schwerst schmelzbare, der Kryophyllit der leichtst schmelzbare Repräsentant.

Der Lepidomelan, mit welchem der Kryophyllit zugleich in dichtem Feldspath auftritt und oft durchkreuzt wird, ähnelt dem letzteren so sehr äusserlich, dass es einiger Erfahrung bedarf, um sie nicht mit einander zu verwechseln, oder ein Gemenge beider für eine homogene Masse zu halten. Die Krystalle sind ganz denen des Kryophyllits gleich, aber die Lage ihrer optischen Axen liess sich wegen der grossen Undurchsichtigkeit nicht ermitteln. Inzwischen bieten sie wesentliche Unterscheidungsmerkmale dar.

Die Spaltbarkeit des Lepidomelans ist weit weniger hervorstechend als bei andern Glimmern und die Blätter sind weniger elastisch. Spec. Gew. 3,169. Härte 3. Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem schwarzen höchst magnetischen Email, ungefähr so schwer wie Eisengranat. Im Kolben giebt sein Pulver Wasser ab und wird tombackbraun, mit etwas Kalibisulfat giebt es Fluorreaction. Durch Säuren wird es leicht zersetzt und scheidet blättrige Kieselerde ab, also

Eigenschaften, die mit den von Soltmann angegebenen völlig übereinstimmen.

Die Analyse, welche theils wie die des Kryophyllit, theils nach Deville's Methode ausgeführt wurde, gab bei 100° getrocknet übereinstimmende Zahlen, nämlich

								Sauerstoff aus dem Mittel	
Kieselerde .	39,50	39,49	—	39,79	—	—	—	21,09	21,28
Fluorsilicium	—	0,62	—	—	—	—	—	0,19	
Thonerde .	—	16,72	16,41	16,90	—	—	—	7,81	
Manganoxyd	—	—	0,63	0,58	—	—	—	0,18	
Eisenoxyd .	—	—	—	—	12,21	12,01	11,98	3,62	
Eisenoxydul	—	—	—	—	17,57	17,47	17,41	3,88	
Magnesia .	—	—	0,64	0,59	—	—	—	0,25	19,20
Kali . . .	—	—	10,68	10,63	—	—	—	1,81	
Lithion . .	—	—	0,60	0,57	—	—	—	0,32	
Natron . .	—	Spur	—	—	—	—	—	—	
Wasser . .	—	—	1,55	1,40	1,52	1,52	1,54	1,33	

Das Wasser wurde durch Glühen in einem Kohlensäurestrom mit und ohne Zusatz von Bleioxyd bestimmt und fiel gleich hoch aus. Da bei der Rothgluth kein Fluor weggeht und auch Soltmann im Lepidomelan von Wermland kein Fluor fand, so ist diess im amerikanischen Mineral augenscheinlich eine unwesentliche fremde Beimengung.

Nach obigen Zahlen ist der Lepidomelan von der Formel $\dot{R}_2\ddot{S}i$ oder $2(^1/_2\dot{R}_3\,^1/_2\ddot{R}).\ddot{S}i_3$, aber die gefundene und berechnete Zusammensetzung weichen doch nicht unerheblich von einander ab, eine immer von neuem bemerkte Thatsache in allen Glimmeranalysen, die nur durch das Zusammenkrystallisiren isomorpher Mineralien von verschiedener Zusammensetzung erklärlich wird. Dafür ist nun das obige Vorkommen bei Rockport ein trefflicher Beleg, weil hier neben dem gemeinen Glimmer des Granits jener kieselsäurereichere mit ihm isomorphe gleichzeitig auftritt. Nimmt man nun an, dass das Lithion und Fluor zur Kryophyllitmischung gehören und berechnet auf Grund derselben die dem Lepidomelan beigemischte Kryophyllitmenge, so ergeben sich nach Abzug der letzteren Zahlen, welche vorzüglich gut mit denen Soltmann's vom Wermland-Lepidomelan übereinstimmen, wenn man nur die Ersatzfähigkeit von $\dot{R}$ durch $\ddot{R}$ statuirt.

Dass in dem Rockport-Granit die Mischung zwischen Lepidomelan und Kryophyllit durchaus constant ist, liefert einen Beitrag zu der von Rammelsberg beobachteten Thatsache: es krystallisiren aus isomorphen Mischungen nicht jede beliebige Proportionen der Constituenten heraus, sondern in dem Verhältniss wie sie Sättigungsvermögen zu einander haben.

Albit fand sich in jenem Rockport-Granit neben grünem und gewöhnlichem Orthoklas häufig eingebettet im Orthoklas. Eben so braunrothe Krystalle von *Malakon*, deren spec. Gew. = 3,985—4,04, geglüht 4,095; Härte vor dem Glühen 5—5,5, nach dem Glühen 7—7,5. Die Form der Krystalle gleicht der des Zirkons von Expailly und kann missverständlich für ein reguläres Dodekaëder gehalten werden; die Endflächen sind sehr stark gekrümmt; sonst stimmen die Winkel, so gut sie zu messen waren, mit denen des Zirkons überein. Vor dem Löthrohr sind sie unschmelzbar. Im Kolben giebt der Malakon zuerst alkalisch reagirendes Wasser, später wird die Reaction sauer; mit Kalibisulfat schwache Fluorreaction. In schmelzendem Borax schwer löslich mit Eisenreaction, in Phosphorsalz noch schwerer und unvollständig zu farblosem Glas in reducirender Flamme. Durch Salzsäure theilweis, durch Schwefelsäure vollständiger, am sichersten durch Schmelzen mit Soda zersetzbar.

Die Analyse gab die Zusammensetzung:

Kieselerde	27,90
Zirkonerde	66,93
Eisenoxyd und Manganoxyd . .	2,57
Wasser	2,19
	99,59

Die Abweichungen von der Analyse Scheerer's u. A. deutet der Vf. so, dass es ein in Veränderung begriffenes Mineral ist. Andere Erden konnte er nicht auffinden, ebenso keine Titansäure. Die in Chlorid verwandelte Zirkonerde, welche noch sauer auf Lackmus reagirte, färbte Curcumapapier orangegelb, wurde durch Oxalsäure gefällt und im Ueberschuss des kalten Fällungsmittels leicht wieder gelöst, in der Hitze aber nur schwierig und erst nach längerer

Digestion. Schwefelsaures Kali (concentrirt) bringt im Chlorid einen Niederschlag hervor, der in kalter Salzsäure sich leicht löst, wenn nicht während der Fällung erhitzt wurde, im letzteren Fall löst er sich leicht in verdünnter Schwefelsäure. Die durch Ammoniak gefällte Zirkonerde, welche geglüht in allen verdünnten Säuren unlöslich ist, löst sich nach längerer Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bei Zusatz von Wasser. Das abweichende Verhalten in den genannten Reactionen, je nachdem kalt oder heiss gearbeitet wird, scheint über die noch herrschende Verwirrung in den Angaben mancher Lehrbücher Aufschluss zu geben.

LXVIII.

Ueber die alkalische Reaction einiger Minerale.

Von

Prof. A. Kenngott.

Da ich die früher (S. 1 dieses Bandes) mitgetheilten Untersuchungen über die alkalische Reaction verschiedener Minerale weiter fortgesetzt habe, kann ich als Fortsetzung nachfolgende Resultate mittheilen:

Desmin vom St. Gotthard, auf Gneiss aufgewachsene, büschelförmige Aggregate tafelartiger Krystalloide, woran die gewöhnlichen Flächen $\infty P\breve{\infty}$; $\infty P\bar{\infty}$, oP und P zu erkennen sind, blass gelb, doch mehr äusserlich, durchscheinend an den Kanten, perlmutterartig glänzend in Wachsglanz geneigt; in der Spiritusflamme staudenförmig anschwellend und fasrige, schaumige, weisse Massen von bedeutend grösserem Volumen bildend, v. d. L. leicht schmelzbar zu weissem, blasigem Glase, wenig phosphorescirend und bei fortgesetztem Blasen an der Oberfläche aufglimmende Punkte zeigend. Das schneeweisse Pulver reagirt langsam und schwach, aber deutlich alkalisch, geglüht wird es graulichweiss und reagirt um so schwächer bis gar nicht mehr, je stärker und länger es geglüht wird.

Stilbit vom Giebelbach bei Viesch in Ober-Wallis; kleine,

farblose bis weisse, durchsichtige bis halbdurchsichtige Krystalle, Combinationen der Längs-, Quer- und Basisflächen mit $P\infty$ und $2P$. Durchsichtige, farblose Spaltungslamellen blättern sich in der Spiritusflamme sehr stark fächerartig auf und bilden eine weisse, schaumigfasrige Masse wie der Desmin; v. d. L. leicht schmelzbar zu weissem, blasigem Glase, im Uebrigen dabei sich wie der Desmin verhaltend. Das schneeweisse, nach dem Glühen graulichweisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen in gleicher Weise deutlich, aber schwach alkalisch. Bemerkenswerth ist, dass bei beiden Mineralien das Pulver bei dem Erhitzen das Volumen nicht verändert, während die erhitzten Stücke so bedeutend anschwellend ihr Volumen vielfach vergrössern, was an das beobachtete Verhalten gewisser Obsidiane erinnert, welche in Stückchen beim Erhitzen sich ausserordentlich stark aufblähen und pulverisirt gleichfalls diese Vergrösserung nicht mehr zeigen, wenn sie erhitzt werden.

Harmotom von Andreasberg am Harz, weisse, halbdurchsichtige Zwillinge; das schneeweisse Pulver reagirt deutlich, aber nicht stark alkalisch, wird geglüht kreideweiss und reagirt ganz in gleicher Weise, nur dann stärker, wenn etwas Calcit damit verwachsen war, auf welchem er aufgewachsen ist und wovon bei dem Abtrennen des Harmotom kleine Stücke dem Harmotom anhängen können. V. d. L. schmelzbar zu weissem, blasigem Glase; in Salzsäure löslich, die Kieselsäure als Pulver abscheidend.

Klinochlor von der Mussa-Alpe in Piemont, begleitet von rothem Kalkthongranat $\infty O . 2O2 . \infty O2$ und von Diopsid, kleine grüne Krystalle; das grünlichgraue Pulver reagirt nicht stark, aber recht deutlich alkalisch, geglüht wird es gelblichgrau und wirkt etwas stärker alkalisch.

Chlorit vom St. Gotthard, begleitet von Albit auf Gneiss; halbkugelige Gruppen lamellarer Krystalle; graulichgrün, in dünnen Lamellen durchscheinend, auf den basischen Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, an den Rändern schimmernd; zwischen den lamellaren Krystallen auch brauner Eisenocker bemerkbar. V. d. L. etwas aufblätternd, bräunlich bronzirend, an den Rändern zu schwarzem Glase schmelz-

bar. Das grünlichgraue Pulver reagirt langsam und schwach alkalisch, beim Glühen wird es braun und wirkt ebenso. An einem anderen Exemplare, woran die lamellaren Krystalle dunkelgrüne, kuglig-wulstige Gruppen bilden von etwas frischerem Aussehen, ergab das grünlichgraue Pulver eine entschieden stärkere Reaction, wurde dunkelbraun durch das Glühen und reagirte wie vorher. Das mit Wasser zusammen geriebene Pulver reagirte eben so entschieden.

Jefferisit von Westchester in Pennsylvanien. Dieses durch sein enormes Aufblättern beim Erhitzen in der Spiritusflamme ausgezeichnete Mineral schmilzt v. d. L. zu einem grauen Glase. Das grünlichgraue Pulver reagirt nur in Spuren alkalisch, wird geglüht blassgelb und reagirt nur in Spuren. Auch hier ist hervorzuheben, dass das Pulver beim Erhitzen sein Volumen nicht verändert, während Spaltungs-Lamellen schon bei langsamem Durchgang durch die Flamme so ausserordentlich stark sich aufblättern, wie bei dem Pyrophyllit. Das geglühte Pulver ist in Salzsäure löslich, zuerst wird die Flüssigkeit grün, später gelb, Kieselsäure wird als Gallerte abgeschieden.

Biotit vom Vesuv, schwarze, linear gestreckte, dicke, tafelartige Krystalle, welche unregelmässig mit einander verwachsen, eine krystallinische Ausscheidung in einem porphyrischen Gestein bilden. Dasselbe erinnert an einen Trachytporphyr, hat grünlichgraue Grundmasse und schwarze und weisse, sehr kleine Einsprenglinge und bildet die Umrindung der krystallinischen Glimmer-Ausscheidung, während das ganze Stück ein Auswürfling ist. Die Grundmasse zieht sich auch zwischen die Glimmerkrystalle, dieselben fester verbindend. Den Biotit begleiten, zum Theil in ihm als Einschluss bemerkbar, äusserst kleine, farblose, glasglänzende, durchsichtige Nephelinkryställchen $\infty P . oP$, deren Menge erst bei der Betrachtung unter der Loupe bemerklich wird. Der Biotit hat auf den Spaltungsflächen starken, in Perlmutterglanz geneigten Glasglanz, während die Randflächen der Krystalle nicht glänzen und im Aussehen dadurch an langgestreckte Amphibolkrystalle erinnern (laut der alten Etiquette auch für Amphibol gehalten wurden). Dünne Spaltungs-

Lamellen des Biotit sind bis durchsichtig und dabei bouteillengrün. Das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird beim Glühen bräunlichgrau, fast so stark wie das frische, nur etwas langsamer reagirend. Der Biotit schmilzt etwas schwierig zu schwarzem Glase. — Der begleitende Nephelin reagirt als Pulver deutlich alkalisch.

Muscovit aus Sibirien, reine, durchsichtige, wenig gelblich gefärbte, nicht asterirende Spaltungslamelle. Das graulichweisse Pulver reagirt äusserst schwach, doch deutlich alkalisch, geglüht ist es bräunlichgrau und reagirt nur langsam in Spuren. V. d. L. schmilzt dieser Muscovit ziemlich leicht zu grauem, glasigen Email, leichter als der nochmals untersuchte Muscovit vom Cap Gabon in Afrika.

Turmalin von Sala in Schweden, schwarze, glänzende, undurchsichtige, in Splittern braun durchscheinende Krystalle in grobkörnigem, aus weissem Quarz, blass grünlichweissem Feldspath und weissem Muscovit bestehendem Granit. V. d. L. ziemlich leicht mit Aufblähen und Blasenentwicklung an der Oberfläche zu grauem, glasigen Email schmelzbar, in Phosphorsalz gelöst keinen bedeutenden Eisengehalt anzeigend. Das grünlichgraue Pulver zeigt nur schwache Spuren alkalischer Reaction, die nach dem Glühen ein wenig deutlicher sind. Die Farbe des Pulvers wird durch das Glühen nicht geändert.

Nephelin vom Monte Somma am Vesuv, farblose bis weisse, durchsichtige bis halbdurchsichtige, stark glasartig glänzende Krystalle, ein locker körniges Gemenge mit weissem Sanidin und schwarzem Amphibol bildend. Das schneeweisse Pulver reagirt ziemlich stark alkalisch, nach dem Glühen etwas langsamer. — Nephelin vom Vesuv, weisse, halbdurchsichtige bis durchscheinende, stark glasartig glänzende Krystalle $\infty P . oP . \infty P2 . P$. V. d. L. etwas schwierig zu weissem, blasigen Glase schmelzbar, mit Kobaltsolution befeuchtet an den geschmolzenen Stellen blau, sonst nicht, wie auch das mit Kobaltsolution befeuchtete und auf Kohle gestrichene Pulver zeigt, wobei nur der oberflächige Schmelz blau wird. Das schneeweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, geglüht wenig schwächer und langsamer.

Leucit vom Vesuv, graue, durchscheinende Krystalle von einem anderen Exemplare als die früher untersuchten. Das schneeweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, nach dem Glühen etwas langsamer.

Pyrop aus Böhmen, lose Krystallkörner. Das röthlichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch, beim Glühen wird es schwarz, nimmt aber bei fortgesetztem Glühen allmählich seine frühere Farbe wieder an und reagirt dann schwach alkalisch. Wird das erkaltete Pulver von Neuem geglüht, so wird es nicht mehr vorübergehend schwarz, reagirt aber noch ein wenig stärker.

Eisenthongranat, *Almandin* aus dem Zillerthale in Tirol, Krystalle, deren Splitter blaulichroth stark durchscheinen und glasartig glänzen. V. d. L. ruhig schmelzbar zu schwach magnetischem, schwarzem Glase. Das licht röthlichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch, desgleichen auch nicht nach dem Glühen. Der Almandin zeigt mit Phosphorsalz geschmolzen im klaren Glase Eisenreaction und Kieselskelett, mit Soda auf Platinblech Manganreaction.

Kalkeisengranat, *Allochroit* von Drammen in Norwegen, derb mikrokrystallisch, hellgrün, zeigt auf Kluftflächen sehr kleine zahlreiche Kryställchen, ∞O. V. d. L. schmilzt er ruhig zu schwarzem, magnetischen Glase. Das grünlichgraue Pulver reagirt kräftig alkalisch, geglüht wird es gelblichgrau und reagirt noch stärker. Mit Phosphorsalz geschmolzen giebt er ein klares Glas mit Eisenreaction und Kieselskelett.

Kalkthongranat, rothbrauner, durchscheinender, glasglänzender, $\infty O . 2O2$ von der Alpe Lolen im Maigelsthale in Graubündten. V. d. L. ruhig schmelzbar zu dunkelgrauem Glase. Das gelblichweisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen in gleicher Weise stark alkalisch. — Kleine, weingelbe, stark glasartig glänzende, durchsichtige Krystalle $\infty O . 2O2$, welche unregelmässig ausgebildet aufgewachsen in Drusenräumen eines lockerkörnigen Gemenges von Augit, Magnesiaglimmer und Wollastonit von Fossa grande am Vesuv vorkommen. V. d. L. ruhig schmelzbar zu dunkelgelbem, durchsichtigen Glase. Das gelblichweisse Pulver reagirt stark alkalisch, nach dem Glühen etwas schwächer und lang-

samer. Nach einer qualitativen Untersuchung des Herrn Dr. V. Wartha enthält er wesentlich Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Eisen und Spuren von Magnesia. — Graulichgrüner von Orawitza im Banat, Krystalle ∞O oder $\infty O.2O2$, eingewachsen in einem krystallinischen Gemenge von gelblichweissem Wollastonit und blaulichweissem Calcit. In kleinen Stückchen ist er mehr grün als grau und durchscheinend, schmilzt v. d. L. leicht und ruhig zu einem grünlichgelben Glase; das gelblichgraue, nach dem Glühen etwas gelbere Pulver reagirt vor und nach dem Glühen gleich stark alkalisch.

Vesuvian von Zermatt in Wallis in der Schweiz, bräunlichgrüne, schöne, flächenreiche, durchscheinende und stark glänzende Krystalle; v. d. L. leicht mit Aufwallen zu gleichgefärbtem, blasigen Glase schmelzbar. Das graulichweisse Pulver reagirt stark alkalisch, nach dem Glühen ebenso, nur etwas langsamer, um so langsamer, je stärker das Pulver geglüht wird. — Vesuvian von der Mussa-Alpe in Piemont, grasgrüner, durchscheinender, glänzender Krystall, auf den Bruchflächen mit wachsartigem Glasglanze, in dünnen Splittern halbdurchsichtig. V. d. L. leicht mit Aufwallen zu grünlichgelbem Glase schmelzbar. Das graulichweisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen stark alkalisch.

Wernerit, Mejonit vom Vesuv, farblose, halbdurchsichtige, glasartig glänzende Krystalle $\infty P.\infty P\infty.P$; v. d. L. mit Aufschäumen zu schaumigem Glase schmelzbar. Das schneeweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, geglüht etwas langsamer, aber ebenso stark.

Epidot vom St. Gotthard, graulichgrüne, durchscheinende, glasartig glänzende, in Quarz eingewachsene, stenglige Krystalle; das weisse Pulver reagirt langsam, aber recht deutlich alkalisch, durch Glühen wird es gelblichgrau und reagirt noch rascher. V. d. L. an der Oberfläche blumenkohlartig anschwellend, die Anschwellungen eine schwarze, unschmelzbare Schlacke bildend. — Epidot von Zermatt in Wallis, hell gelblichgrüne, dicke, undeutliche, stänglige Krystalle mit deutlichen Spaltungsflächen, im Aussehen an Vesuvian erinnernd, doch ausser durch die Spaltungsflächen sofort durch

das Verhalten v. d. L. als Epidot erkennbar. Das gelblichgraue Pulver reagirt schwach, aber deutlich alkalisch, bleibt beim Glühen unverändert und reagirt ebenso, eher noch etwas schwächer.

Orthoklas, Sanidin vom Monte Somma am Vesuv, farblose bis weisse, durchsichtige bis durchscheinende, stark glänzende, mit Nephelin- und Amphibol-Krystallen locker verwachsene Aggregate bildend. Das schneeweisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen in gleicher Weise sehr schwach alkalisch.

Amphibol vom Monte Somma am Vesuv, mit dem soeben angeführten Orthoklas und dem oben erwähnten Nephelin locker verwachsene, schwarze, undurchsichtige, stark glänzende, schilfartig ausgebildete Krystalle $\infty P . \infty P\infty . \infty P\breve{\infty}$, an den Enden mit verschiedenen Flächen, aber meist verbrochen. Das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird beim Glühen graulichbraun und reagirt langsamer. V. d. L. schmilzt dieser Amphibol leicht zu schwarzem, glänzenden Glase.

Diopsid aus dem Zillerthale in Tirol, stänglige, nach der Dicke mehr oder weniger dunkelgrüne bis hellgrüne, halbdurchsichtige bis fast durchsichtige, stark glasartig glänzende Krystalle; v. d. L. mit schwachem Aufwallen zu weissem bis gelblichem Glase schmelzbar, mit Soda auf Platinblech geschmolzen schwache Manganreaction ergebend. Das kreideweisse Pulver reagirt stark alkalisch, nach dem Glühen langsamer.

Olivin vom Vesuv, lose, durchsichtige, ölgrüne Krystalle, als Geschiebe vorkommend mit abgerundeten Kanten und Ecken. Das gelblichweisse Pulver reagirt stark alkalisch, reagirt auf Platinblech erhitzt und bräunlichgrau geworden fast ebenso stark, nur langsamer, dagegen mit dem Löthrohre bis zum beginnenden Schmelzen behandelt nur noch sehr schwach. Bei dieser Behandlung wurde das Pulver ockergelb bis blass ziegelroth, das an den Rändern des Häufchens entstehende Schmelzglas ist schwarz und wenig glänzend.

Titanit, hellgrüne, durchsichtige Krystalle von der Roseinbrücke im Tavetsch in Graubündten; das schwach gelblichweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird im Kolben ge-

glüht isabellgelb und reagirt langsamer, aber ebenso stark alkalisch. Kleine Stückchen v. d. L. erhitzt, werden gelb und bei längerem Erhitzen wieder grün, sind schwer schmelzbar an den Kanten zu einem weisslichen Glase. Das mit Phosphorsalz erhaltene klare Glas ist heiss grün, kalt lila und enthält ein geringes Kieselskelett. — Titanit von Zermatt in Wallis, bis $^3/_4$ Zoll grosse, röthlichgraue bis schmutzig fleischrothe, durchscheinende, an der Oberfläche rauhe, schimmernde Krystalle mit deutlichen Spaltungsflächen, welche demantartigen Wachsglanz zeigen. Beim Erhitzen werden kleine Stückchen v. d. L. honiggelb und klarer als sie vorher waren, bei dem beginnenden Schmelzen etwas dunkler. Das graulichweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird beim Glühen gelblichweiss und reagirt etwas langsamer. Im Phosphorsalz zeigt er schwache Eisenreaction und beim Erkalten die Reaction auf Titansäure. Auf diesen Titanitkrystallen sitzen kleine, dunkelgrüne Granatkrystalle, ∞O, wahrscheinlich Kalkeisengranat, welcher bei Zermatt vorkommt.

Boracit, farblose, kleine, stark glänzende Krystalle, $\infty O . \infty O \infty . \frac{O}{2} . \frac{O'}{2}$ im Gyps von Lüneburg. Das Pulver reagirt vor und nach dem Glühen stark alkalisch. Das weisse Pulver wird beim Glühen gelblichweiss.

Magnesit, weisser, krystallinisch-grobkörniger, von St. Kathrein bei Bruck an der Mur in Steiermark, reagirt als Pulver kräftig alkalisch.

Mesitin von Traversella in Piemont, hellbraune, durchscheinende, perlmutterglänzende Krystalle, $R . {}^1/_2R'$; das gelblichgraue Pulver reagirt deutlich alkalisch, wird beim Glühen braun und reagirt dann stark. V. d. L. ist er unschmelzbar, wird schwarz und magnetisch. In kalter Salpetersäure löst er sich unter Brausen.

Smithsonit von Chessy bei Lyon, grasgrüne, durchsichtige, glänzende Krystalle $2R'$; das weisse Pulver reagirt nicht alkalisch, geglüht wird es dunkelbräunlichgrau und wirkt intensiv alkalisch, doch dürfte diese Reaction nicht oder nicht allein dem Zinkoxyd zuzuschreiben sein. Die grüne Farbe

der Krystalle und die dunkelgraue des Pulvers beim Glühen rührt von Kupfer her, wie die Prüfung mit Phosphorsalz zeigte, ausserdem fand Herr V. Wartha eine sehr geringe Menge von Magnesia darin. Der Smithsonit ist unschmelzbar, giebt auf Kohle Zinkbeschlag, welcher durch Kobaltsolution grün wird.

Hydrozinkit von Santander in Spanien, stalaktitisch, dicht, weiss; v. d. L. unschmelzbar, giebt auf Kohle Zinkbeschlag, welcher durch Kobaltsolution schön grün wird; auch die mit Kobaltsolution befeuchtete und geglühte Probe wird grün und blau. Das schneeweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, erst nach längerer Zeit zeigen sich schwache Spuren; geglüht wird es graulichweiss (heiss ist es gelb) und reagirt sehr schwach, doch allmählich tritt die rothe Färbung deutlich hervor.

Sphalerit aus Ungarn, ? blassgelblichbrauner, an den Kanten durchscheinender, krystallinisch körniger, eingewachsen in schwarzem Kieselschiefer, begleitet von weissem Quarz. Die stark glänzenden Spaltungsstückchen sind halbdurchsichtig, das Pulver gelblichweiss, reagirt nicht alkalisch; beim Glühen ist es gelb, nach dem Abkühlen graulich und reagirt nicht alkalisch. Das mit Kobaltsolution befeuchtete Pulver wird auf Platinblech geglüht spangrün, desgleichen auf Kohle.

Galenit vom Harz, krystallinisch grobkörniger. Das schwarze, mit destillirtem Wasser angeriebene Pulver reagirt sehr schwach, aber entschieden alkalisch, sowohl auf Curcuma-, als auch auf Lakmuspapier. Bei krystallinisch kleinkörnigem Galenit von Monte Poni in Sardinien konnte ich jedoch auf diese Weise keine Reaction wahrnehmen, wogegen Herr Dr. V. Wartha bei gefälltem Schwefelblei auch eine sehr schwache Reaction beobachtete.

Anglesit von Monte Poni in Sardinien, farblose, durchsichtige, stark glänzende Krystalle; das schneeweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, auf Platinblech geglüht, wird es am Rande des Häufchens gelblich und reagirt schwach alkalisch. Wird das Pulver auf Platinblech v. d. L. geschmolzen, was ziemlich leicht geschieht, so ist der Schmelz heiss citronen-

gelb, kalt schneeweiss; derselbe pulverisirt wirkt schwach alkalisch.

Scheelit von Schlaggenwald in Böhmen, weisses Krystallstück. Das schneeweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, desgleichen auch nicht, wenn es im Glaskolben geglüht wird. Wenn man dagegen das Pulver mit destillirtem Wasser anfeuchtet und in das Platinöhr streicht oder ein kleines Klümpchen auf Platinblech legt und so den Scheelit v. d. L. in der Reductionsflamme behandelt, so tritt eine deutliche bis starke alkalische Reaction ein, um so stärker, je anhaltender der Scheelit in der Reductionsflamme behandelt wird, wobei er an der Oberfläche grau wird.

Lazulith, blaue Krystalle aus dem Graves-Gebirge in Lincoln County in Georgia; das blaulichweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, geglüht verliert es die Farbe vorübergehend, reagirt nicht, desgleichen auch nicht, wenn es im Platinöhr v. d. L. behandelt wird, wobei es die Farbe verliert und dann gelb bis ziegelroth wird. Kit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht nimmt es eine schmutzig dunkelblaue Farbe an.

Apatit vom Berge Sella am St. Gotthard, kleiner, farbloser Krystall, welcher beim Erhitzen deutlich parallel der Basis zersprang, reagirte, als Pulver stark mit dem Löthrohre behandelt, punktweise stark alkalisch.

Kassiterit aus Cornwall, schwarz, in Splittern braun durchscheinend. Das bräunlichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch, im Kolben stark geglüht, wird es isabellgelb und reagirt alkalisch, noch stärker, wenn man das Pulver, mit destillirtem Wasser angefeuchtet, in das Platinöhr streicht und in der Reductionsflamme behandelt. — Schwarzer, in Splittern braun durchscheinender, krystallisirter Kassiterit von Zinnwald in Böhmen, zeigte auch als Pulver keine Reaction. Wurde dagegen das bräunlichgraue Pulver im Kolben stark geglüht, wobei es mehr gelblich wurde, so zeigten sich schon Spuren von alkalischer Reaction; starke Reaction trat aber auch hier ein, wenn man das in das Platinöhr gestrichene Pulver v. d. L. in der Reductionsflamme behandelte.

Rutil aus dem Tavetsch in Graubündten, granatrother,

halbdurchsichtiger, stark glänzender Krystall; derselbe zeigte ein ähnliches Verhalten. Das graulichgelbe Pulver reagirte nicht, beim Glühen im Kolben wird es mehr röthlich, die alkalische Reaction zeigte sich schwach, dagegen stärker nach der Behandlung im Platinöhr v. d. L. in der Reductionsflamme. Das mit Kobaltsolution befeuchtete und auf Kohle geglühte Pulver wird blass gelblichgrün.

Diaspor von Dilln bei Schemnitz in Ungarn, fast farblose, durchsichtige Krystalle in Dillnit eingewachsen; das schneeweisse Pulver reagirt nicht alkalisch, nach dem Glühen auch nicht. Wenn man dagegen das geglühte Pulver, welches keine Spur von Reaction zeigt, mit destillirtem Wasser befeuchtet und ein Klümpchen auf Platinblech legt, dasselbe längere Zeit v. d. L. in der Reductionsflamme erhitzt, so tritt eine ganz entschiedene und kräftige alkalische Reaction ein. Man beobachtet auch diese Reaction, wenn man ein Klümpchen des angefeuchteten Thonerdepulvers in das Platinöhr streicht und in der Reductionsflamme behandelt, doch ist das Resultat auf Platinblech sicherer zu erhalten, weil auf diesem die Reductionsflamme besser wirkt und das Platinblech selbst einseitig die Luft abschliesst. Die alkalische Reaction erkläre ich mir durch Bildung von Aluminiumoxydul, zumal es auch nahe liegt, die Thonerde, das Aluminiumoxyd, mit Eisenoxyd vergleichend, eine dem Eisenoxydul analoge Verbindungsstufe des Aluminium mit Sauerstoff als möglich vorauszusetzen, deren Bildung hier durch die alkalische Reaction angezeigt wird, während Thonerde als solche, das Aluminiumoxyd, keine Spur von Reaction zeigt. Herr Dr. V. Wartha übergab mir zur Vergleichung eine Probe chemisch dargestellter Thonerde, welche dasselbe Verhalten bei der Reduction zeigte, sowie er selbst auch die Versuche mit gleichem Erfolge wiederholte. Immerhin aber ist bei dem Diaspor der Versuch besser anzustellen, weil die durch Glühen desselben erhaltene Thonerde nicht so locker ist, wie die dargestellte. Ich habe die Versuche mit beiden mehrfach wiederholt und es ist dabei zu bemerken, dass man aus sehr nahe liegendem Grunde das Curcumapapier schon vorher befeuchtet haben muss, um das in der Reductionsflamme geglühte Klümpchen

bald ablegen zu können, welches man dann auf dem Papier zerdrücken muss, auch noch selbst etwas befeuchten, aber nur ein wenig, denn zuviel Wasser ist bei diesem und anderen Versuchen nicht zweckmässig.

Auf Grund der obigen und der früher mitgetheilten Resultate und nachdem die Zahl der von mir geprüften Species sich auf 80 beläuft, erscheint es mir von Interesse, einige allgemeinere vergleichende Bemerkungen daran zu knüpfen, wenn freilich auch zu erwarten ist, dass die fortgesetzte Untersuchung zu bestimmteren Folgerungen führen wird.

Die grosse Anzahl von Silicaten hat zunächst gezeigt, dass ein mehr oder minder bemerklicher Grad der Auflösung in Wasser zu beobachten ist, doch scheint von diesem allein nicht immer die Stärke der Reaction abzuhängen, wie man bei solchen Species sieht, welche in der Qualität der Bestandtheile, nicht aber in der Quantität übereinstimmen. So z. B. verhalten sich

Natrolith mit $1Na_2O$, $1Al_2O_3$ $3SiO_2$, $2H_2O$
Analcim „ „ „ 4 „ „

so verschieden, dass der Natrolith mit geringerem Gehalt an Kieselsäure stärker reagirt als der Analcim. In dieser Hinsicht stimmt das Verhalten des

Leucit mit $1K_2O$, $1Al_2O_3$ $4SiO_2$ und des
Orthoklas „ „ „ $6SiO_2$

von denen der Leucit stärker reagirt, ferner das Verhalten des

Spodumen mit $3Li_2O$, $4Al_2O_3$, $15SiO_2$ und des
Petalit „ „ „ $30SiO_2$,

von denen der erstere stark, der zweite sehr schwach reagirt, ferner das Verhalten des Nephelin und Albit und des zwischen beiden stehenden Hauyn und Nosean, wenn man bei diesen beiden von dem Zusatz zum Silicat absieht, ferner das Verhalten des Prehnit gegenüber den an Kieselsäure reicheren oder weniger Kalkerde enthaltenden Species Stilbit, Desmin, Chabacit und Laumontit. Auch der Apophyllit reiht sich dem Prehnit an, nur enthält er keine Thonerde.

Bei Verschiedenheit der alkalisch reagirenden Basen kann man dieses Verhältniss nicht vergleichen, obgleich auch da der höhere Kieselsäuregehalt influenziren mag und bei

gleichem Kieselsäuregehalt die alkalische Basis stärker einwirken dürfte, als die alkalischen Erden, wie das Verhalten des Nephelin und Anorthit zeigt, welche beiden nahezu dasselbe Verhältniss der Kieselsäure, aber verschiedene Basis haben.

Das Verhalten des Wernerit, Vesuvian, Kalkeisen- und Kalkthongranats und des Epidot ist gleichfalls den Verhältnissen angemessen. Bei den Granaten ist die alkalische Reaction ein sehr bequemes Unterscheidungsmittel des Kalkeisen- und des Eisenthongranats, welche beiden v. d. L. zu einem magnetischen Glase schmelzen, während der erstere kräftig, der letztere nicht reagirt. Auffallend ist das Verhalten des Pyrop und des Turmalin, bei welchen man Reaction vermuthen würde und doch reagiren sie vor dem Glühen nicht. Bei der grossen Verschiedenheit der Turmaline werden vielleicht fernere Untersuchungen Unterschiede in der Reaction ergeben.

Bei Muscovit, Phlogopit und Biotit ist die starke Reaction der beiden letzteren im Einklange mit dem Verhältnisse der Kieselsäure; bei den wasserhaltigen Magnesia-Silicaten Steatit, Pennin, Klinochlor, Chlorit und Serpentin ist die mehr oder minder starke Reaction durch das relativ niedere Verhältniss der Kieselsäure erklärlich, das Verhalten des Jefferisit aber vielleicht davon abhängig, dass derselbe durch Verwitterung verändert ist, wodurch die Erscheinung der alkalischen Reaction in gewissem Grade beeinflusst werden mag, wie auch das verschiedene Verhalten des Chlorit, Pennin und Klinochlor, sowie bei den sogenannten Zeolithen das Verhalten des Laumontit zeigt.

Bei den Silicaten ohne Thonerde, Grammatit, Diopsid, Wollastonit und Olivin enthält der letztere wohl mehr Basis, aber nur Magnesia und noch dazu das nicht reagirende Eisenoxydul, woraus an sich erklärlich ist, dass der Olivin nicht stärker als die anderen reagirt, selbst wenn man nicht annehmen wollte, dass er schwieriger löslich wäre, wozu man wohl wegen des relativ höheren specifischen Gewichts Veranlassung hätte. Der Beachtung werth ist die starke Reaction des Titanit und Datolith, doch verhält sich der letztere

wie die sogenannten Zeolithe, wenn man die Borsäure analog der Thonerde in demselben auffasst und dann ist sein Kieselsäuregehalt in der Reihe der Kalkerde enthaltenden niedrig, während bei dem Titanit wie bei den Silicaten überhaupt, abgesehen von ihrer Verschiedenheit der Löslichkeit und der reagirenden Basen, die Anwesenheit der Titansäure, sowie die der Kieselsäure nicht sehr die Reaction hemmt, weil beide Säuren schwache sind und daher die alkalische Reaction nicht unterdrücken, während der Scheelit nicht vor dem Glühen reagirt, weil die Wolframsäure eine stärkere ist.

Das Verhalten der Carbonate scheint wesentlich durch das Löslichkeits-Verhältniss bedingt, weshalb Calcit schwächer als Dolomit, beide schwächer als Magnesit reagiren, weil der letztere am leichtesten in Wasser löslich ist, daher hier die an sich schwächere Basis eine stärkere Reaction hervorruft. Verglichen mit den Silicaten scheint die Kohlensäure die Reaction überhaupt stärker zu hemmen als die Kieselsäure, vorausgesetzt, dass man zwei Verbindungen mit gleicher Basis und gleichem Sauerstoffverhältniss als im gleichen Grade lösliche vor sich hätte. Dadurch würde die auffallend verschiedene Reaction des Wollastonit und Calcit erklärlich, welche beide mit einander im Gemenge vorkommen und darum an eine nahezu gleiche Löslichkeit denken lassen.

Bei den Sulfaten und Phosphaten hindert jedenfalls die Säure die alkalische Reaction, weniger das Verhältniss der Löslichkeit, worüber man erst vergleichende Schlüsse ziehen könnte, wenn diese Species sowie auf die alkalische, auch auf die saure Reaction geprüft sein werden. Einige in dieser Richtung gemachte Versuche werde ich später mittheilen, da ich dieselben nur nebenbei anstellte und mir jetzt wesentlich daran lag, die alkalischen Reactionen an einer möglichst grossen Zahl von Species zu beobachten.

LXIX.

Ueber die Schiessbaumwolle.

Auf der Königl. Schiesspulver-Fabrik Waltham-Abbey sind seit mehreren Jahren ausgedehnte Untersuchungen von F. A. Abel über die Schiessbaumwolle angestellt worden, worüber der Vf. nachstehende gewonnene Ergebnisse mittheilt (Phil. Mag. [4] **32**, No. 214, p. 145).

Die Bereitung der Schiessbaumwolle geschah theils genau nach einem vom österreichischen Baron Lenk der englischen Regierung mitgetheilten Verfahren, theils mit verschiedenen Modificationen rücksichtlich der Stärke der Säuren, des Verhältnisses dieser zur Baumwolle, der Dauer der Behandlung und der Reinigung der Schiessbaumwolle.

Das Verfahren Lenk's ist unter allen bis jetzt bekannten das vollkommenste, wenn es ganz scrupulös inne gehalten wird und liefert das explosivste Product, d. h. die fast reine Trinitrocellulose.

Durch zahlreiche synthetische und analytische Versuche hat der Vf. nämlich festgestellt, dass die beste Schiessbaumwolle ganz nahezu die Zusammensetzung hat, welche die Rechnung für $C_6H_7(NO_2)_3O_5$ verlangt. Der Stickstoffgehalt fällt stets etwas niedriger aus, was von einer fremden der Schiessbaumwolle unvermeidlich beigemischten Substanz herrührt, die zu den niedriger nitrirten Körpern gehört. Diese Substanz bildet sich stets in wechselnden Mengen und kann durch Alkohol und Aether aus der Schiessbaumwolle entfernt werden. Die gewöhnlichen Producte von Waltham-Abbey gaben an Alkohol $^3/_4$—1 p.C. Lösliches ab, und nachher an Aether-Alkohol noch 1—$1^1/_2$ p.C.

Bei der Behandlung mit dem 50fachen Gewicht eines Gemenges von 1 Th. Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und 3 Th. Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) nahmen 100 Th. (fein gekämmte und gut gereinigte) Baumwolle 81,8—82,5 Th. an Gewicht zu, wenn sie 24—48 Stunden im Gemisch waren, dagegen nahmen sie nur um 78 Th. zu, wenn die Behandlung mit viel Säure nur kurze Zeit oder wenn sie 24 Stunden mit

nur dem 10—15fachen Gewicht an Säuren gedauert hatte. Nach obiger Formel sollte die Gewichtszunahme bei Entstehung der Trinitrocellulose 83,3 auf 100 Baumwolle betragen. Bei den gewöhnlichen Fabrikproducten, die aus gröberer und unreinerer Baumwolle angefertigt werden, ist durchschnittlich die Gewichtszunahme für 100 Th. nur 78 Th., manchmal nur 71 Th.

Die feuerfesten Bestandtheile der Schiessbaumwolle sind je nach der Beschaffenheit des Waschwassers verschieden, in den mit hartem Wasser gewaschenen Proben betrug der Salzgehalt 1 p.C.

Lufttrockne Schiessbaumwolle enthält sehr gleichförmig etwa 2 p.C. Wasser, absorbirt in sehr feuchter Luft etwa 6 p.C. und verliert diese wieder in trockner Luft bis auf 2 p.C. Getrocknetes Präparat nimmt die 2 p.C. Wasser sehr schnell aus der Luft wieder auf.

Die letztjährigen Untersuchungen über die Schiessbaumwolle, welche F. A. Abel (Proceed. Roy. Soc. **15**, No. 92, p. 417) besonders mit Rücksicht auf ihre Haltbarkeit angestellt hat, weichen in ihrem Resultat von denen mehrerer französischer, amerikanischer und deutscher Experimentatoren wesentlich ab. Der Vf. spricht sich dahin aus, dass eine mit besonderer Sorgfalt gereinigte Baumwolle, so wie v. Lenk es vorschreibt, eine Schiessbaumwolle liefert, die am diffusen Tageslicht, an offener Luft oder in verschlossenen Gefässen sich $3^1/_2$ Jahre lang völlig unzersetzt erhält. Einwirkung des Sonnenlichts bewirkt nur eine sehr allmähliche Veränderung, die erst nach einigen Monaten bemerkbar wird, und wenn ein solches schon sauer reagirendes Product dann in dichte Büchsen verpackt wird, hält es sich ferner Jahre lang unverändert.

Auch eine Wärme, welche die der tropischen Klimate beträchtlich übersteigt, bewirkt nur eine höchst unbedeutende Zersetzung in der sehr reinen Waare, und beim Transport und der Aufbewahrung derselben ist nicht grössere Gefahr wie beim Schiesspulver. Die reine Trinitrocellulose kann ungefährdet lange Temperaturen von nahe 100° C. ausgesetzt werden und diess gilt auch für die niederen Nitroproducte der

Cellulose (Collodium). Aber die gewöhnlichen Fabrikproducte enthalten kleine Mengen von Nitroproducten anderer organischer Materien und diese sind verhältnissmässig unbeständig, sie entwickeln zuerst in der Wärme Säure und in Folge dessen wird auch die Nitrocellulose bald angegriffen. Neutralisirt man zeitig genug die gebildete Säure, so conservirt sich die Schiessbaumwolle, und es ist daher zweckmässig, die Waare überhaupt mit einer Sodalösung gleichmässig zu befeuchten, so dass sich 1 p.C. Soda in der Wolle befindet. Dann verträgt sie die höchsten Grade klimatischer Wärme, ohne sich zu zersetzen, sie entwickelt aber beim Verbrennen ein wenig mehr Rauch und wird etwas weniger schnell entzündlich.

Wasserdampf ist ein gutes Schutzmittel für die Schiessbaumwolle, und feuchte Waare kann ohne Furcht vor Zersetzung in grossen Massen dicht verpackt werden; es scheinen auch feucht die sonst so leicht zersetzlichen fremden Nitrobeimengungen haltbar zu sein.

LXX.

Ueber die Bildung der Rosolsäure.

Die früher ausgesprochenen Ansichten über die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure (dies. Journ. **100**, 49) haben Caro zu weiteren Versuchen und Vorstellungen über die Entstehung der Rosolsäure geführt, deren Wesentliches wir mittheilen (Phil. Mag. [4] **22**, No. 214, p. 126).

Die älteren Beobachtungen von H. Müller, A. Smith, Dussart, Jourdin und Fol weisen darauf hin, dass bei der Bildung der Rosolsäure mehr oder weniger direct Oxydationsprocesse stattfinden, andrerseits aber auch, dass dabei die Anwesenheit irgend einer anderen Kohlenstoffverbindung ausser Phenylhydrat eine Rolle spielt. Dahin gehört z. B. der Versuch Monnet's, wonach Sulfophenylsäure mit Jodamyl behandelt wird, ferner der Perkin's und Duppa's, wonach Phenylsäure und Bromessigsäure oder Phenylsäure und Jod mit Ameisen-, Essig- oder Buttersäure erhitzt wer-

den, endlich der Körner's, wonach Monobromphenylsäure mit weingeistiger Kalilauge in Wechselwirkung tritt. Die bemerkenswertheste Bildung aber war die von Kolbe und Schmitt beobachtete (dies. Journ. **100**, 47), welche die Firma Guynon, Mornac und Bonnet in Lyon praktisch anwendet zur Ausbeutung der prächtigen Farbstoffe (Päonin, Corallin und Azulin).

Da in allen früheren Versuchen keine Rede davon ist, ob reines Phenol zur Anwendung kam oder nicht, so hat der Vf. diese Frage experimentell zu entscheiden versucht. Es drängte sich zunächst auf, zu wissen, ob ein mit Kressylalkohol vermischtes Phenol zu jenen Reactionen nothwendig sei und darnach, ob ein von Kressylalkohol freies Phenol bei Anwesenheit einer Kohlenstoffverbindung aus der Fettsäurereihe Rosolsäure gebe?

Nachdem mit grösster Mühe und Sorgfalt reines krystallisirtes Phenylhydrat von 42° C. Schmelzpunkt und 184° C. (corrig.) Siedepunkt dargestellt war, wurde dieses mit Braunstein oder Quecksilberoxyd und Kali, mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Arsensäure und Jod behandelt, genau nach den Angaben der Autoren, aber es bildete sich keine Spur Rosolsäure.

Hierauf wurde aus den höher siedenden Theilen des Steinkohlenöls ein Destillat zwischen 194° und 199° C. genommen, welches aus einem Gemisch von Phenyl- und Kressyl-Alkohol bestand. Dieses gab mit denselben Reagentien wie vorher sofort Rosolsäure.

Reines Phenol nach Kolbe uud Schmitt behandelt, lieferte eine schöne Ausbeute an Rosolsäure; Phenol und Kressol im Gemenge, ebenso behandelt, gaben nur wenig davon.

Monnet's Verfahren mit Jodamyl und Schwefelsäure gab mit reinem Phenol eine beträchtliche Menge Rosolsäure; ebenso die Methode Perkin's und Duppa's.

Auch Jodoform reagirt heftig auf reines Phenylhydrat und erzeugt viel Rosolsäure, während es mit reinem Kressylalkohol keine Spur liefert.

Ferner versuchte der Vf., ob reines Anilin, mit Jod, Queck-

silberchlorid oder Arsensäure behandelt, Rosanilin gebe. Es bildete sich kaum eine Spur davon, dagegen viel bei Einwirkung von Jodoform auf reines Anilin, auch bei Einwirkung von Jod und ameisensaurem Blei, etwas weniger bei Einwirkung von Chloroform, Chlorkohlenstoff und Jodcyan.

Toluidin gab unter analogen Bedingungen kein Rosanilin.

Es scheint demnach der Schluss gerechtfertigt, dass für die Entstehung des Rosanilins ausser Phenol noch eine Verbindung aus der Fettreihe nothwendig ist, wie ja diess schon Hofmann früher nachgewiesen hat, dass nur toluidinhaltiges Anilin Rosanilin liefert. Das Toluidin ist aber solch ein Fettkörper, eben so gut wie Kressol und es finden sich daher für die Entstehung der Rosolsäure eben solche analoge Bedingungen, wie für die des Rosanilins erforderlich. Diess drückt sich so aus

Anilin		Toluidin	Rosanilin
C_6H_7N	+	$2C_7H_9N$	$= C_{20}H_{19}N_3 + 6H$
$C_6H_5(NH_2)$	+	$2[C_6H_4(CH_3)(NH_2)]$	$= C_{20}H_{19}N_3 + 6H$
$3[C_6H_5(NH_2)]$	+	$2C$	$= C_{20}H_{19}N_3 + 2H$

Phenol		Kressol	Rosolsäure
C_6H_6O	+	$2C_7H_8O$	$= C_{20}H_{16}O_3 + 6H$
$C_6H_5(OH)$	+	$2[C_6H_4(CH_3)(OH)]$	$= C_{20}H_{16}O_3 + 6H$
$3C_6H_5(OH)$	+	$2C$	$= C_{20}H_{16}O_3 + 2H.$

In den obigen Reactionen scheint also die Einwirkung der Arsensäure etc. darin zu bestehen, dass sie die Methylgruppe aus dem Toluidin und Kressylhydrat auslöst, deren Wasserstoff entfernt und deren Kohlenstoff mit drei Phenyl-Molecülen verkoppelt. Die Benzolgruppe, wie die des Ammoniaks und Wassers bleiben unangetastet und daher erzeugen jene Reagentien wie Arsensäure u. dgl. aus Anilin kein Rosanilin. Wenn dagegen Reagentien zur Anwendung kommen, die zugleich Substitutionen im Benzol und Ammoniak bewerkstelligen können, dann merkt man es leicht an der Bildung von mancherlei Nebenproducten, welche den praktischen Werth solcher Reagentien für die Gewinnung der Farbstoffe wesentlich beeinträchtigen.

LXXI.

Ueber Itaweinsäure.

Diese der Citraweinsäure Carius' (dies. Journ. **90**, 181) isomere Säure hat Dr. Th. Wilm auf ganz analoge Weise wie Carius durch Behandlung der Itaconsäure mit unterchloriger Säure gewonnen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 28).

Für die schnelle Darstellung der Itaconsäure giebt der Vf. eine zuverlässigere Methode an, nämlich: das Product der Destillation der im Wasserbade zuvor gut getrockneten Citronensäure in concentrirter Lösung bis 120—130° in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen.

Behufs der Gewinnung einer chlorhaltigen Säure aus der Itaconsäure, $C_5H_7ClO_5$, wurde in 2procentige Lösung von itaconsaurem Natron die 1procentige unterchlorige Säure eingetragen; aber bei dem Eindampfen erhielt man eine chlorfreie Säure und nur die Extraction mit Aether vor dem Verdampfen lehrte, dass eine chlorhaltige Säure in der That entstanden war, die sich aber beim Verdampfen zersetzt hatte. Die neue chlorfreie Säure nennt der Vf. *Itaweinsäure*, weil sie der Weinsäure homolog und der Citraweinsäure isomer ist.

Die vom Natron an Blei übertragene und durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure bildet beim Eindampfen eine glasige, amorphe, zerfliessliche Masse, die sehr leicht in Alkohol löslich ist und mit Wasserdämpfen bei 100° sich nicht unmerklich verflüchtigt.

Ihre Salze krystallisiren zum Theil, von den Kali- und Natronsalzen keines, und ihre Eigenschaften zeigen die Verschiedenheit dieser Säure von der ihr isomeren Citraweinsäure.

Das *Kalksalz* scheidet sich in weissen Krystallmassen aus $C_5H_6Ca_2O_6 + 1\frac{1}{2}$ Aq., welche schwer löslich in Wasser sind.

Das *Barytsalz*, $C_5H_6Ba_2O_6$, ist nur durch Ausfällen mit Alkohol leicht zu erhalten. Es wird beim Erhitzen zähe, teigig, schmilzt und hat bei 110° die obige Zusammensetzung.

Das *Zinksalz* ist eine amorphe, glasige Masse, eben so das *Kupfersalz*, beide leicht in Wasser löslich.

Das *Bleisalz* bildet monoklinische sehr glänzende Krystalle, $C_5H_6Pb_2O_6$, die schwer löslich in Wasser sind.

Das *Silbersalz* ist in Wasser ziemlich löslich und fällt bei Wechselzersetzung als voluminöser Niederschlag, der ein Gemenge zweier Salze zu sein scheint. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen und scheidet Silber ab.

Um die weitere Aehnlichkeit der Weinsäure mit der Citra- und Itaweinsäure zu verfolgen, unterwarf der Vf. die Itaweinsäure der trocknen Destillation und erhielt dabei eine der Brenztraubensäure homologe Säure, die er *Brenzitatraubensäure* nennt. Sie bildet eine zähe, unkrystallisirbare Masse, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist und kein krystallisirbares Salz liefert.

Das *Barytsalz* bei 100° getrocknet gab die Zusammensetzung $C_4H_5BaO_3 + Aq$.

Das *Bleisalz* ist eine zerfliessliche Masse, das *Silbersalz* äusserst unbeständig.

LXXII.

Ueber Pseudomorphin.

Diesen von Pelletier aufgefundenen, späterhin von Anderson angezweifelten Bestandtheil des Opiums hat O. Hesse neuerdings untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 87).

Die Darstellung desselben geschieht am besten bei der Gewinnung des Morphins nach Gregory's Methode. [Der Vf. sagt nicht, ob er aus verschiedenen Opiumsorten sie versucht hat und aus welcher er das zu seinen Untersuchungen verwendete Material gewonnen.] Wenn nämlich das gereinigte Gemenge von salzsaurem Morphin etc. in Weingeist gelöst mit kleinem Ueberschuss von Ammoniak versetzt wird, so bleibt das Pseudomorphin in Lösung. Man filtrirt, übersättigt schwach mit Salzsäure, destillirt den Weingeist ab und filtrirt durch Kohle. Das noch gefärbte Filtrat neutralisirt man mit Ammoniak so, dass Lakmuspapier eben schwach

geröthet wird, und das hierbei ausfallende Pseudomorphin wird in Salzsäure gelöst, umkrystallisirt und die salzsaure Verbindung schliesslich aus viel heissem Wasser durch Ammoniak gefällt.

So bereitet ist das Pseudomorphin ein fein krystallinischer seideglänzender Niederschlag, der im Exsiccator matt weiss wird, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verdünnter Schwefelsäure und Sodalösung, leicht dagegen in Kalilauge, Natronlauge und weingeistigem Ammoniak löslich, ein wenig in Kalkmilch und wässrigem Ammoniak. Es reagirt nicht basisch und seine Verbindung mit Salzsäure stark sauer; es ist wie seine Salze geschmacklos.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit olivengrüner Farbe, in concentrirter Salpetersäure mit orangerother, die nachher bald gelb wird. Mit Eisenchlorid wird es blau.

Das bei 120° C. getrocknete Pseudomorphin nimmt 6 bis 7 p.C. Wasser an feuchter Luft auf, 2 Aeq. H würden 5,6 p.C. betragen. Stärker erhitzt wird es gelb und zersetzt sich ohne zu schmelzen, dann giebt es russende Flammen und sehr schwer verbrennliche Kohle.

Die Zusammensetzung, welche wesentlich von der Pelletier's abweicht, führt zu der Formel $C_{34}H_{19}NO_8$, bei 120° getrocknet:

	Atom.	Ber.	Gef.	
C	204	66,77	67,89	67,57
H	19	6,31	6,39	6,35
N	14	4,65	4,69	—
O	64	21,17	—	—

Die Ansicht, dass Pseudomorphin aus dem Morphin während der Arbeit entstehe, theilt der Vf. nicht, weil manches Opium constant 0,02 p.C. davon enthält, anderes nur Spuren und weil reines Morphin, derselben Behandlung unterworfen, kein Pseudomorphin liefert. Dagegen scheint die Substanz, die Schützenberger aus Morphinplatinchlorid mittelst salpetrigsauren Kalis dargestellt (Oxymorphin), mit Pseudomorphin identisch zu sein.

Die Salze des Pseudomorphins sind nicht schwer dar-

zustellen, am zweckmässigsten aus dem salzsauren durch Wechselzersetzung.

Salzsaures Pseudomorphin, $C_{34}H_{19}NO_8,HCl + 2\dot{H}$, scheidet sich bei dem Abdampfen in losen Häufchen ab. Es löst sich in 70 Th. Wasser von 20° C., nicht in Alkohol und verdünnter Schwefelsäure. Seine Lösung wird durch Platinchlorid gelb und amorph gefällt $C_{34}H_{19}NO_8,HCl + PtCl_2$.

Schwefelsaures Pseudomorphin, $(C_{34}H_{19}NO_8)_2S_2H_2O_8 + 12\dot{H}$, bildet kleine weisse Blättchen wie Gyps, löst sich in 422 Th. Wasser von 20° C. und schwer in kochendem Wasser und verdünnter heisser Salzsäure, in Alkohol und Aether ist es unlöslich, ebenso in verdünnter Schwefelsäure.

Oxalsaures Pseudomorphin, $(C_{34}H_{19}NO_8)_2C_4H_2O_8 + 12\dot{H}$. Kleine Prismen, die sich in 1940 Th. Wasser von 20° und schwer in heissem Wasser lösen.

Das *weinsaure* Salz bildet kleine weisse Prismen, das *salpetersaure* kleine glänzende Blättchen, das *chromsaure* gelbe Prismen, das *jodwasserstoffsaure* ebenfalls; alle diese Salze sind schwer löslich in Wasser.

Das *salzsaure Pseudomorphin-Goldchlorid* ist ein unlöslicher gelber Niederschlag, das *Quecksilberchloriddoppelsalz* bildet farblose, äusserst schwer in Salzsäure lösliche Prismen.

LXXIII.

Notizen.

1) Die Entglasung des Glases

wird von Bontemps nicht der Kieselsäure, sondern dem Kalk zugeschrieben. Dem entgegen führt Clemandot (Compt. rend. t. **64**, p. 415) einige Versuche an, nach welchen ein völlig kalkfreies Glas die Erscheinung der Entglasung zeigt. Bei der Darstellung eines Glases zu optischen Zwecken wurde ein Gemisch aus Kieselerde im Ueberschuss und Soda ohne Kalk gemacht. Die Masse wurde einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt und eine Probe, die bei dieser Temperatur entnommen wurde, zeigte sich vollständig klar und selbst

nach 10 Jahren noch unverändert, während die im Schmelzgefäss langsam sich abkühlende Masse vollständig entglast wurde, an der Luft Feuchtigkeit anzog und zerfiel.

---

2) Kesselstein eines Seedampfers,

Dr. A. Völcker untersuchte den Kesselstein eines mit Seewasser gespeisten Dampfkessels und fand darin keine Spur eines kohlensauren Salzes, sondern im wesentlichen wasserfreien schwefelsauren Kalk und Magnesiahydrat. Die Analyse ergab

Trockenverlust bei 100°	1,01
Gebundenes Wasser	7,48
Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure	0,64
Kalkerde	30,05
Magnesia	16,72
Schwefelsäure	42,60
Chlor	0,90
Kieselsäure (löslich)	0,06
Alkalien und Verlust	0,54
Fluor	Spur

Das gebundene Wasser reicht gerade aus, die Magnesia zu hydratiren und von dem Kalk bleiben, wenn man die für die Schwefelsäure äquivalente Menge abzieht, 0,25 übrig, die wahrscheinlich an Fluor gebunden sind. Es würde daher mit Vernachlässigung der unwesentlichen Beimengungen der Kesselstein aus

72,42 wasserfreiem schwefelsauren Kalk und
24,24 Magnesiahydrat

bestehen.

(Report of the 35. Meet. of the Brit. Assoc. Notic. and Abstracts p. 39.)

---

3) Analysen von Fahlerz und Nakrit aus Arkansas.

In den Gruben bei der Stadt Little Rock, Grafschaft Pulaski, Arkansas, welche vor langer Zeit Kellogg auf silberhaltigen Bleiglanz ausbeutete und bald wieder verliess, hat Prof. Cox neuerdings Fahlerz und Tennantit gefunden. Das Ganggestein besteht aus Quarz, Spatheisenstein, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Fahlerz, Tennantit und Nakrit.

J. L. Smith, welcher von dem Erz zugesendet bekam, fand das Fahlerz in Bruchstücken äusserst flächenreicher Krystalle in dem Quarz und darauf glimmerige Blätter zweier Mineralien, von denen das eine Muscovit zu sein scheint, das andere Nakrit ist (Sill. Amer. Journ. [2] **43**, No. 127, p. 67).

Das Fahlerz, von 4,78—5,08 spec. Gew., gab für 2 Proben bei der Analyse

Antimon . .	26,50	27,01
Schwefel . .	26,71	25,32
Kupfer . .	36,40	33,20
Eisen . . .	1,89	0,82
Zink . . .	4,20	6,10
Silber . . .	2,30	4,97
Arsenik . .	1,02	0,61
	99,02	98,03

Der Nakrit, ein weisses talkähnliches Mineral, hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure . .	65,02
Thonerde . . .	26,11
Eisenoxyd . .	2,20
Mangan . . .	Spur
Kali und Natron	1,18
Wasser . . .	4,98
	99,49

4) Analyse zweier Meteoriten.

S. Haughton theilt die Analysen zweier Meteorsteine mit (Phil. Mag. [4] **32**, No. 216, p. 260).

1) *Meteorstein von Dundrum in der Grfsch. Tipperary*, dessen Fall von 2 Irländern am 12. Aug. 1865 Abends beobachtet wurde..

Gewicht des Steins 4 Pfund $14^1/_2$ Unzen. Gestalt roh pyramidal, die dreieckige Basis bietet frische Bruchoberfläche dar, die Flächen sind sonst mit den bekannten verglasten schwarzen Ueberzügen bedeckt. Die Loupe lässt im Innern der grauen lockern Masse Flecken von Eisen, Magnetkies und spärlichem Chrysolith wahrnehmen. Das spec. Gew. schwankte an verschiedenen Parthien zwischen 3,066 und 3,57.

Die Analyse gab folgendes Resultat: es wurde durch Behandlung mit Jod und Wasser der metallische Antheil aus-

gezogen, darnach mit Salzsäure das zersetzbare Silicat, und in einer Sonderprobe das durch Salzsäure entwickelte Schwefelwasserstoff in einer ammoniakalischen Kupferlösung aufgefangen. Dadurch ergab sich die Zusammensetzung

			Lösliches	Unlösliches
		Si̇	12,92	24,90
		Äl	0,15	0,70
Eisen	19,57	Ḟe	5,51	2,46
Nickel	1,03	Ṁn	0,05	0,32
Magnetkies (FeS) .	4,05	Ċa	0,28	1,62
In HCl Lösliches .	33,08	Ṁg	13,65	8,94
In HCl Unlösliches	40,77	K̇	0,08	0,34
Chromeisen . . .	1,50	Ṅa	0,17	0,56
	100,00		32,81	39,84

Der in Salzsäure lösliche Theil hat die Zusammensetzung des Olivins.

2) *Meteorit von Dhurmsalla* im Punjab. Dieser fiel am 14. Juli 1860.

Grau, dichtkörnig, splittrig im Bruch, mit einigen Flecken von Eisen und Magnetkies. Spec. Gew. 3,399. Er wurde auf dieselbe Art wie der vorige analysirt. Zusammensetzung:

		Si̇ . .	18,95	21,70
		Äl . .	0,14	0,46
		Ḟe . .	8,10	3,20
		Ṁn . .	0,66	0,60
Nickel	1,54	Ṁg . .	18,34	8,26
Eisen	6,88	K̇ . .	0,04	0,18
Chromeisen . . .	4,16	Ṅa . .	0,13	0,16
Schwefeleisen (FeS)	5,61	Verlust	1,31	—
In HCl Lösliches .	47,67		47,67	
In HCl Unlösliches	34,14			34,56

Der in Salzsäure lösliche Theil hat auch hier die Zusammensetzung des Olivins.

---

5) Der Colorado-Meteorit, ein neues Meteoreisen.

Am 18. Februar 1863 fiel in Russel Gulch bei der Centralstadt im Colorado-Territorium ein Meteorit von 29 Pfund Gewicht, $8^1/_2$ Zoll lang, $7^1/_4$ Zoll breit und $5^1/_2$ Zoll dick, welchen J. L. Smith analysirt hat (Sill. Amer. Journ. [2] 42, No. 125, p. 218).

Er bestand aus

Eisen	90,61
Nickel	7,84
Kobalt . . .	0,78
Phosphor . . .	0,02
Kupfer . . .	Spur

Dieser Eisenmeteorit war von mittlerer Härte, 7,72 spec. Gew. und enthielt im Innern kleine Knötchen von Schwefelkies. Salpetersäure griff leicht an und rief verwaschene Widmanstädt'sche Figuren hervor.

Er ist sehr luftbeständig und hat sich daher sehr gut gehalten. Keine Spur kieselsäurehaltiger Mineralien konnte an irgend einer Kluft entdeckt werden.

Die Anwesenheit des Kupfers in den Eisenmeteoriten, auf welche der Vf. erst 1852 aufmerksam wurde, hat er von da an in allen neu untersuchten constatirt, wenn auch stets in sehr geringer Menge.

Ein anderer Meteorit ebenfalls im Colorado-Territorium findet sich nach J. Wilson (ib. p. 286) in einer tiefen Schlucht bei Bear Creek unweit Denver. Er ist ungefähr 22 Zoll lang, 9—10 Zoll breit und 14 Zoll hoch und wiegt ca. 500 Pfund. Das Eisen ist sehr krystallinisch und besteht nach Smith (Sill. Amer. Journ. [2] **43**, No. 127, p. 66) aus

Eisen	83,89
Nickel	14,06
Kobalt . . .	0,83
Phosphor . . .	0,21
Kupfer . . .	Spur

Die Oberfläche des Eisens enthält fiel Magnetkies, dessen Analyse ergab

Schwefel . . .	35,08
Eisen	61,82
Nickel	0,41
Unlösliches . .	1,81

Den Schreibersit, der nach Shepard (Sill. Amer. Journ. [2] **42**, No. 125, p. 250) reichlich darin enthalten ist, konnte Smith nicht in genügender Menge für eine Analyse erhalten.

Die Blätter dieses Eisens sind oft so glänzend wie Silber, weshalb man vermuthet hatte, es cementire sich das Innere

mit reicherem Gehalt an Nickel, während das Aeussere durch Oxydation an Eisen verliere. Aber der Vf. kann dieser Ansicht nicht beistimmen.

---

6) Neue Fundstätte von Meteoreisen im nördlichen Mexiko.

Nach einer Angabe von Forrest Shepherd beschreibt C. U. Shepard (Sill. Amer. Journ. [2] **42**, No. 126, p. 347) einen Fundort von Meteoreisen in Cohahuila und zwar bei Bonanza, welcher wahrscheinlich neu ist, vielleicht aber auch mit dem von A. Schott in Major Emorys Report on the Mexican Bonadary Survey als 90 Meilen nordwestlich von Santa Rosa angegebenen identisch ist.

An jener Stelle liegen in einem engen Thale etwa auf $^1/_4$ Quadratmeile 14 mächtige Eisenmassen, von denen die grösste in Gestalt eines Bienenkorbes von 5 Fuss Durchmesser noch 4 Fuss aus dem Boden herausragt und in noch unbekannte Tiefe sich erstreckt.

Das in Shepard's Hände gekommene Stück von 120 Grm. Gewicht zeigte an einer Seite noch die unregelmässigen Eindrücke des Aeussern, an den übrigen ebene Flächen, augenscheinlich Spaltungsflächen. Und es zeigte sich auch überhaupt leichtere Spaltungsfähigkeit, wie bei sonst irgend einem Meteoreisen. Die Spaltungsflächen waren sehr glänzend und silberweiss.

In Salpetersäure löste es sich mit Ausnahme eines kleinen glitzernden nadelförmigen Rückstands, der dem von Rose beschriebenen des Braunau-Meteoreisens ganz ähnlich zu sein scheint. Die Lösung reagirt stark auf Nickel. Das spec. Gew. des Meteorits war = 7,5.

---

7) Mineralanalysen.

S. Haughton giebt Analysen einiger Laven und eines Feldspaths (Phil. Mag. [4] **32**, No. 215, p. 220).

Die Laven stammten von Neu-Seeland.

1) *Blasige augitische Lava vom Mt. Eden in Auckland.* Durch Salzsäure in 2 Theile trennbar, indem 61,8 p.C. unlös-

lich, 38,2 p.C. löslich sind. Enthält nur eine Spur kohlensaurer Salze.

	Im Unlöslichen	Im Löslichen
Kieselerde . .	33,20	13,50
Titansäure . .	1,10	0,31
Thonerde . .	8,80	2,90
Eisenoxyd . .	2,14	0,60
Eisenoxydul .	2,70	5,70
Manganoxydul .	0,16	0,10
Kalkerde . .	5,40	2,52
Magnesia . .	2,76	8,55
Natron . . .	3,74	2,23
Kali	0,54	0,23
	60,54	36,64

2) *Blasige augitische Lava von Dunedin* mit Höhlungen, die weiss incrustirt sind. Der in Salzsäure unlösliche Theil betrug 59,60 p.C., der lösliche 40,40. Reich an kohlensauren Salzen.

	Im Unlöslichen	Im Löslichen
Kieselsäure . .	33,00	9,24
Titansäure . .	0,80	0,30
Thonerde . .	9,00	4,44
Eisenoxyd . .	2,09	4,07
Eisenoxydul .	1,15	4,43
Manganoxydul .	0,16	0,10
Kalkerde . .	8,08	2,13
Magnesia . .	3,04	6,09
Natron . . .	1,76	0,83
Kali	0,88	0,21
	59,60	31,84
Kohlensäure, Wasser, Verlust		8,56

Der unlösliche Theil dieser Lava scheint einem Gemenge von Labrador und Augit zu entsprechen.

Grüner Orthoklas von Grönland, schön krystallisirt.

Kieselsäure . .	64,40
Thonerde . . .	18,96
Eisenoxyd . .	1,04
Kalk	0,45
Magnesia . . .	0,14
Natron . . .	2,35
Kali	13,07

8) Ueber Melaconit und Tenorit.

Das neuerdings von Talling gefundene Kupferoxyd krystallisirt nach Maskelyne in glänzenden stahlgrauen Individuen des zwei- und eingliedrigen Systems. Axenverhältniss $a : b : c = 1{,}4902 : 1 : 1{,}3604$; Winkel zwischen der Hauptaxe und Klinodiagonale $80^0\ 28'$. Die Krystalle, welche in einem chloritischen Ganggestein auftreten, sind meist angefressen und auf manchen Flächen sehr uneben, haben muschligen Bruch und Spaltbarkeit parallel der basischen Endfläche und dem Grundoctaid. Meist sind es Zwillinge, deren Ebene die auf der Klinodiagonale normal stehende Abstumpfungsfläche ist. Härte = 4. Spec. Gew. = 5,825.

Der Tenorit, welcher bekanntlich in alten Vesuvlaven in bandähnlichen durchsichtigen Fasern vorkommt, absorbirt gleich dem parallel der optischen Axe geschnittenen Turmalin einen der polarisirten Lichtstrahlen und es ist möglich, dass der Tenorit ein Blatt aus Melaconit ist, parallel der auf der Klinodiagonale normal stehenden Abstumpfungsfläche.

(Report of the 35. Meet. of the Brit. Assoc. 1865. Notices and abstracts p. 33.)

---

9) Ueber phosphorsäurehaltige Ablagerungen.

Nach einem Bericht des Dr. A. Völcker (Report of the 35. Meeting of the Brit. Assoc. Notic. and Abstracts p. 37) hat man jüngst nahe bei Cromgynen unweit Oswestry eine Lagerstätte phosphorsäurehaltiger Mineralien entdeckt, die sich 9 engl. Meilen weit erstreckt, sehr leicht zugänglich (12 Fuss unter der Oberfläche) ist und viele Hunderttausend Tonnen werthvollen Materials enthält.

Die Grube befindet sich nicht weit vom Thonschiefer und Bleiführenden District von Llangynog und besteht aus verticalen von O. nach W. streichenden Schichten, die durch einen wirklichen, theilweis metallführenden Gang, in zwei Lager getheilt sind. Eines davon, 3 Yards mächtig, enthält 10—35 p.C. phosphorsauren Kalk; das andere $1^1/_2$ Yard mächtig, besteht aus einem schwarzen graphitischen Schiefer,

der weit reicher an Kalkphosphat ist. Noch tiefer nimmt dieser Reichthum zu.

Die Analysen von dem oberen Kalkstein I und dem schwarzen Schiefer II a aus 12 Fuss Tiefe, II b aus 20 Fuss Tiefe ergaben folgende Zusammensetzung:

	I.		II. a.	II. b.
Dreibasisch phosphorsauren Kalk	34,92		52,15	64,16
Eisenoxyd	2,34		2,01	1,07
Thonerde	6,52		7,71	5,84
Kohlensauren Kalk	20,75	Fluorcalcium und Silicium	4,23	2,67
Kohlensäure Magnesia	5,92	Magnesia	0,32	0,14
Kieselsaure Magnesia	2,07		—	—
Schwefelkies	2,79		7,52	—
Schwefelsäure	0,16		0,26	—
Unlösliche Silicate	20,95		22,44	22,14
Organisches und Verlust . . .	3,58		3,36	3,98

---

10) Natürliches Vorkommen von Terpin (Terpenthinölhydrat).

In Höhlungen nahe dem Kern eines halbverrotteten Stumpfs von *Pinus ponderosa* (?), welcher 3—4 Fuss unter der Erdoberfläche begraben lag, entdeckte Voy eine Anzahl Krystalle, welche S. W. Johnson chemisch und Blake krystallographisch untersucht haben (Sill. Amer. Journ. [2] **43**, No. 128, p. 200 u. 202).

Die farblosen und sehr glänzenden durchsichtigen Krystalle hatten alle Eigenschaften des Terpins und so weit die Kohlenstoffbestimmung darüber entscheiden kann, auch die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4 + 2\dot{H}$. Es ist diess das erste Beispiel von dem natürlichen Vorkommen dieser Substanz.

Blake verglich die Krystalle mit solchen von künstlicher Bereitung und fand, dass die Winkel sehr wohl übereinstimmen, dieselbe Spaltbarkeit und dieselbe Lage der optischen Axen vorhanden sei, aber dass die natürlichen stets hemiëdrische Flächen hatten, welche den künstlichen abgingen. Auch besassen sie entgegengesetzte pyroelektrische Charaktere. Alle diese abweichenden Merkmale verschwanden jedoch, sobald die natürlichen Krystalle einmal aus Wein-

geist umkrystallisirt waren. Sie waren dann völlig mit den künstlichen identisch.

---

11) Ueber das Drehungsvermögen einiger ätherischer Oele.

Während der Prüfung von mehr als 90 Arten verschiedener ätherischer Oele im Biot'schen Polarisationsapparat beobachtete de Vry häufig grosse Abweichungen in der Ablenkung der Polarisationsebene für verschiedene Proben desselben Oels, je nachdem dieselben aus verschiedenen Bezugsquellen stammten. So fand er z. B. unter 17 Proben Pfeffermünzöl, die in England, Frankreich, Deutschland, Holland und Amerika von renommirten Fabrikanten bereitet waren, 13 Proben, die eine Ablenkung nach Links von -6^0 bis -34^0 zeigten, 3 Proben lenkten nach Rechts ab zwischen $+9^0$ und $+19{,}5^0$ und 1 Probe war inactiv. Wahrscheinlich ist daher das *Pfeffermünzöl* eine aus mindestens 2 Oelen gemischte Substanz, von denen das eine rechts, das andere links polarisirt und wenn beide im Gleichgewicht vorhanden sind, resultirt eine inactive Mischung.

Französisches und amerikanisches Terpenthinöl lenkten beide die Polarisationsebene nach Links ab, die feste und flüssige chlorwasserstoffsaure Verbindung des amerikanischen Oels lenkten nach Rechts ab, während die entsprechenden Verbindungen des französischen Oels ihre Ablenkung nach Links bewahrt hatten *).

(Report of the 35. Meeting of the Brit. Assoc. Notic. and Abstracts p. 40.)

---

12) Ueber Physostigmin.

Dieses von Hesse und Jobst zuerst dargestellte Alkaloid (dies. Journ. 94, 60) hat Hesse neuerlich in grösserer

*) Es ist unklar, welche chlorwasserstoffsaure Verbindungen de Vry meint, da es bekanntlich sowohl vom Monochlorhydrat wie vom Bichlorhydrat von jedem eine Flüssigkeit und eine feste Verbindung giebt. Von den beiden Monochlorhydraten ist es schon lange bekannt, dass sie nach Links ablenken, von dem festen Bichlorhydrat dagegen wird angenommen, es sei inactiv. D. Red.

Quantität gewonnen und dadurch die früheren Angaben verbessert und vermehrt (Ann. d. Chem. und Pharm. **141**, 82).

Die Bereitung geschah folgendermaassen: das frische alkoholische Extract wurde mit doppeltkohlensaurem Natron und Aether geschüttelt, der Aether mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt und die saure Lösung vom Aether getrennt, welcher Riechstoff und Oele in Lösung behielt. Die saure Lösung, mit Natronbicarbonat und Aether geschüttelt, gab an letztern das Alkaloid rein ab. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Physostigmin als ein farbloser Firniss, der im Exsiccator spröde abspringt. Bei 40° wird es zähe, bei 45° völlig flüssig, bei 100° verändert es sich bald und bekommt röthliche Streifen. Mit Säuren giebt es alsdann rothe Lösungen.

Das Physostigmin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Wasser, reagirt stark alkalisch und sättigt Säuren vollständig. In kohlensäurchaltigem Wasser giebt es eine geschmacklose alkalische Lösung, die erwärmt sich trübt und Oeltröpfchen ausscheidet, nachher roth wird. Salze wie Base sind geschmacklos.

Nur durch die Bicarbonate der Alkalien kann aus den Salzlösungen das Physostigmin unverändert abgeschieden werden, einfache Carbonate und Ammoniak färben sofort die Lösung roth, namentlich wenn gekocht wird.

Aether löst solches verändertes Product auf und giebt mit verdünnter Schwefelsäure je nach der Zeit eine blaue oder rothe Lösung.

Chlorkalk löst anfangs mit rother Farbe, dann tritt aber Entfärbung ein.

Concentrirte Salpetersäure löst mit gelber Farbe, Schwefelsäure ebenso, später aber entsteht Grünfärbung.

Das bei 100° getrocknete Physostigmin besteht aus $C_{30}H_{21}N_3O_4$.

	Atom.	Ber.	Gef.
C_{30}	180	65,45	65,21
H_{21}	21	7,63	7,59
N_3	42	15,27	15,52
O_4	32	11,65	—

Die frühere Angabe, dass salzsaures Physostigmin durch Platinchlorid gefällt werde, ist nicht richtig, diess trifft nur bei theilweis zersetztem Alkaloid zu, welches das Platinchlorid veranlasst.

Mit Quecksilberjodidkalium giebt es einen Niederschlag, der aus Alkohol krystallisirend, bei 70° schmilzt und aus $C_{30}H_{21}N_3O_4HJ + 2HgJ$ besteht.

Das Physostigmin hat Vée angeblich krystallisirt erhalten und nennt es *Eserin*.

---

13) Ueber die Wärmecapacität der Schwefelsäurehydrate.

Von

Dr. L. Pfaundler in Innsbruck.

(A. d. Anz. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. No. 18. 1867.)

Im Begriffe, die Wärmeentwicklungen beim Mischen der Schwefelsäure mit Wasser aufs Neue ausführlicher zu studiren, war der Vf. genöthigt, zuvor die Wärmecapacitäten der verschiedenen Hydrate zu bestimmen. Die Resultate dieser Vorarbeit scheinen demselben für sich allein nicht ohne Interesse zu sein, wesshalb er ihre Veröffentlichung nicht bis zur Vollendung der ganzen Untersuchung aufschieben will.

In Bezug auf die angewendeten Apparate hat der Verfasser einige Modificationen angebracht. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in dünnwandige Glaskugeln mit Stiel eingeschlossen, auf eine genau messbare Temperatur erhitzt und in einem mit Wasser angefüllten Calorimeter abgekühlt. Der Erhitzungsapparat bestand aus einem Quecksilberbade, das durch die Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit auf constanter Temperatur erhalten wurde. Die Ueberführung ins Calorimeter geschah einfach mit der Hand. Die Erhitzung mittelst der Dämpfe hat dieses Verfahren mit jenem Regnault's und Neumann's, die Anwendung des Quecksilberbades und die Art der Ueberführung mit der Methode von H. Kopp gemein. Die Berechnung der verschiedenen Correctionen geschah ebenfalls nach Regnault's Principien.

Es wurden zunächst nur die 3 Hydrate $SH_2\Theta_4$, $SH_2\Theta_4$

$+H_2O$, $SH_2O_4+2H_2O$ untersucht und im Mittel folgende Zahlen erhalten:

				Wärmecapacität
SH_2O_4	zwischen	77° und	13°	0,3413
„	„	98° „	16°	0,3542
„	„	137° „	15°	0,3740
$SH_2O_4+H_2O$	„	75° „	14°	0,4478
„ „	„	98° „	18°	0,4527
$SH_2O_4+2H_2O$	„	70° „	14°	0,4703
„ „	„	98° „	16°	0,4703

Aus denselben ersieht man:

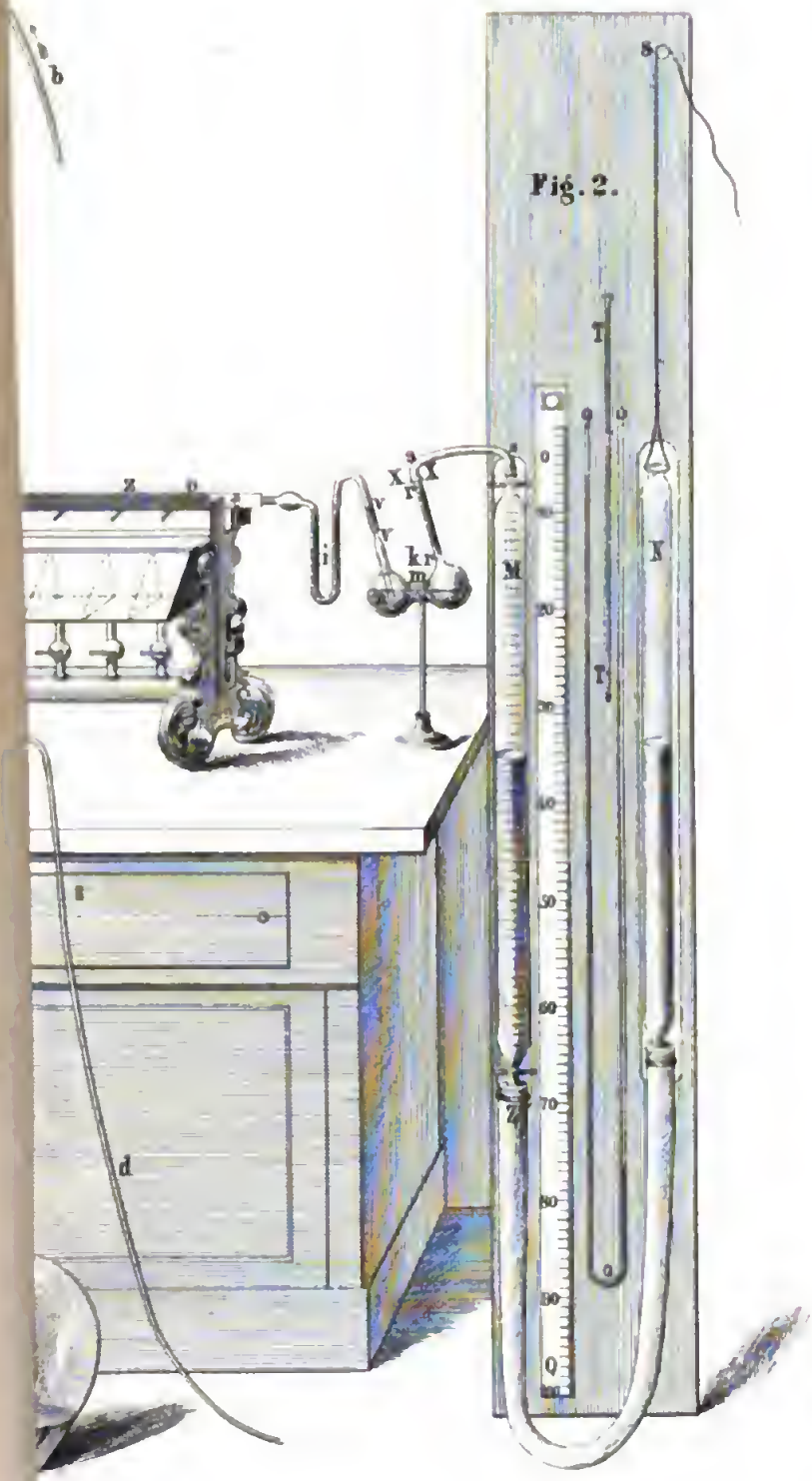
I. Die Wärmecapacität steigt mit dem Wassergehalt und mit der Temperatur.

II. Die Veränderlichkeit der Wärmecapacität mit der Temperatur ist am grössten beim Monohydrat und verringert sich sehr rasch bei den folgenden Hydraten.

Berechnet man aus den Wärmecapacitäten und den Atomgewichten die Atomwärmen der 3 Hydrate, so erhält man die Werthe 33,45, 51,94 und 63,02 (für die niedrigsten Temperaturen). Während die Differenz der beiden ersten nahezu die Atomwärme des flüssigen Wassers ergiebt, differirt die Differenz der zweiten und dritten sehr stark von derselben, woraus der Verfasser schliesst, dass entweder das Wasser mit verschiedenen Atomwärmen in diesen Hydraten enthalten sei, oder (wahrscheinlicher) dass verschiedene Vorgänge im Innern der Flüssigkeit während der Abkühlung die wahre specifische Wärme derselben verdecken.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Fig. 2.



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1867.

DRITTER BAND.

MIT ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1867.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND ZWEITER BAND.

MIT ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1867.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des hnndert nnd zweiten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Ueber das Kieselfinorrubidium. Von Franz Stolba . .	1
II.	Ueber das krystallisirte Kieselfinorkupfer. Von Franz Stolba	7
III.	Ueber das Aescigenin und einige damit verwandte Stoffe, Caïncin und Chinovin. Von Dr. Friedrich Rochleder	16
IV.	Ueber Neurin und Sinkalin. Von Prof. A. Clans nnd Dr. C. Keesé	24
V.	Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid	27
VI.	Einige neue bis jetzt nicht gekannte Eigenschaften des reinen Naphthalins. Von Dr. H. Vohl	29
VII.	Darstellung des Kupferhypersulfidammonium. Von Dr. H. Vohl	32
VIII.	Verfahren zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure. Von Dr. Clemens Winkler	33
IX.	Mineralogische Mittheilungen. Von Dr. K. Haushofer.	
	1) Ueber den Melakolith von Gefrees	35
	2) Glaukonit von Havre	38
X.	Ueber Berlinerblau. Von Franz Reindel	38
XI.	Ueber einige Ferrocyanid- und Ferrocyanür-Verbindungen. Von Franz Reindel	43

Seite

XII. Betrachtungen über die Rolle, die das salpetrigsaure Ammoniak in der Natur spielt. Von Dr. A. Froehde . . 46

XIII. Notizen.

1. Eine galvanische Kette mit Pikrinsäure 55
2. Durchsichtigkeit des rothglühenden Eisens 55
3. Ueber die Absorption der Kohlensäure durch einige Oxyde. Von J. Kolb 56
4. Mineralquelle von Sauerbrunn bei Wiener Neustadt . 58
5. Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf einige aromatische Aldehyde 58
6. Leuchtgas aus Petroleumrückständen 59
7. Ueber die isomeren Zustände der Kieselsäure 60
8. Gerbsäuren 62
9. Ueber das Oxydationsproduct des Isodulcits 63
10. Ueber das Verhalten einer Lösung von Campher in Steinöl gegen Kalium 63
11. Camphersäure 63
12. Ueber das Dibenzyl 64
13. Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure . . . 64

Zweites Heft.

XIV. Ueber das Thallium und seine Verbindungen. (I. Theil.) Von Dr. Carstanjen 65

XV. Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Salze bei hoher Temperatur. Von Boussingault 90

XVI. Ueber die Aether der Säuren des Arsen. Von J. M. Crafts 96

XVII. Ueber das Saponin. Von Dr. Friedrich Rochleder 98

XVIII. Ueber die Stammrinde von *Pyrus Malus* L. und *Aesculus Hippocastanum* L. Von Dr. Friedrich Rochleder . 103

XIX. Ueber die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure. Von Dr. Julius Löwe 111

XX. Notizen.

1. Vorkommen und Gewinnung des Bernsteins im Samlande 120
2. Ueber Lichtentwickelung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums an der Luft 123

Seite

3. Neue Methode der Feuervergoldung 123
4. Platinfabrikation. Magnesium etc. 125
5. Untersuchung des weissen Ueberzugs und der inneren schwarzen Masse eines Feuersteins von der Insel Rügen. Von Dr. K. Frisch 128

Drittes Heft.

XXI. Ueber das Thallium und seine Verbindungen. (II. Theil.) Von Dr. Carstanjen 129

XXII. Mittheilungen von C. F. Schönbein.

1. Ueber die Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und andern ähnlichen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs auf das Wasser 145
2. Ueber die Anwesenheit beweglich-thätigen Sauerstoffs in organischen Materien 155
3. Einige Angaben über das Guajakharz 164
4. Ueber das Brasilin und dessen Fluorescenz 167

XXIII. Zwei neue Anilinderivate. Von Justus Wolff . . . 170

XXIV. Beitrag zur Kenntniss des Orleansfarbstoffs. Von W. Stein 175

XXV. Notizen.

1. Ueber ein Hydrat des Schwefelkohlenstoffs 183
2. Eine einfache Methode um Jod und Brom in derselben Flüssigkeit zu erkennen 184
3. Ueber das Thallium 185
4. Eine schwarze Pharaoschlange 187
5. Ein Chlorproduct des Toluols 188
6. Verwandlung des Anilins in Azobenzol 189
7. Trixylylamin 189
8. Trichlorhydrin und Ammoniak 190
9. Ueber das in dem Meteoreisen von Lénarto eingeschlossene Gas 191
10. Trichlordracylsäure 192

Viertes Heft.

Seite

XXVI. Ueber den Nachweis des Ozons und die Anwesenheit desselben in der Atmosphäre. Von Dr. D. Hnizinga 193

XXVII. Ueber basische Kupfersulfate. Von Franz Reindel 204

XXVIII. Ueber die Blausäureentwickelung mit Kaliumferrocyanür und Schwefelsäure. Von Franz Reindel . 207

XXIX. Chemische Untersuchung des Mineralwassers zu Neumarkt in der Oberpfalz. Von Prof. Dr. Buchner . 209

XXX. Beiträge zur Kenntniss der Binitrophenylsäure. Von Hans Gruner 222

XXXI. Zur Bestimmung der salpetrigen Säure durch übermangansaures Kali. Von W. Knbel 229

XXXII. Ueber die Löslichkeit einiger Erd- nnd Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser. Von Prof. Dr. Rudolf Wagner 233

XXXIII. Elementarzusammensetzung der thierischen Fette . . 239

XXXIV. Synthese organischer Säuren mittelst chloriger Säure. Von L. Carius 242

XXXV. Ueber das Mesitylen (Mesitylol) 245

XXXVI. Ueber benzolschweflige und toluolschweflige Säure und deren Derivate 250

XXXVII. Notizen.

1. Das lösliche Berlinerblau 255

2. Bereitung von Zinkäthyl 256

Fünftes Heft.

XXXVIII. Beiträge zur Analyse brennbarer Gase, insbesondere des Leuchtgases. Von Dr. Carl Otto Grass. Hierzu Tafel I. 257

XXXIX. Beiträge zur Kenntniss des Indiums. Von Dr. Clemens Winkler 273

XL. Die Bronzefarben, mit Bezug auf die internationale Ausstellung in Paris im Jahre 1867. Von Prof. Dr. Rudolf Wagner 298

Seite

XLI. Notizen.

1. Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern 310
2. Oenanthyliden und Capryliden 311
3. Chlorvaleriansäure. Valerolactinsäure. Butalanin . 313
4. Ueber das gallussaure Silberoxyd 314
5. Einige Chromrhodanidverbindungen 316
6. Pariser Violett, ein neuer Anilinfarbstoff 317
7. Ueber Julin's Chlorkohlenstoff 319
8. Binitrochlorphenylsäure 319
9. Neue Reaction zur Unterscheidung der Weinsäure und Citronensäure 320
10. Wirkung des Zinks auf Phosphorchlorür und Jodäthyl 320

Sechstes Heft.

XLII. Ueber einige Bestandtheile des Roggensaamens. Von Prof. Dr. H. Ritthausen.

1. In Weingeist lösliches Gummi 321
2. Cholesterin und Palmitinsäure im Fette des Roggens 324
3. Buttersäuregährung des Roggenmehls 326

XLIII. Ueber das hippursaure Eisenoxyd und seine Anwendung zur Bestimmung der Hippursäure. Von Dr. E. Salkowski 327

XLIV. Bestimmung der stickstoffhaltigen organischen Materien im Wasser 333

XLV. Die höheren Homologen des Chinolins 335

XLVI. Neue Untersuchungen über die Isomerie des Chloräthyls und des gechlorten Propylens. Von Alphons Oppenheim 338

XLVII. Die Hydrüre des Benzosalicyls, Disalicyls, Methyl- und Aethylsalicyls 342

XLVIII. Isomerien der aromatischen Säuren 346

XLIX. Synthese der Anissäure = Methylparoxybenzoësäure . 351

L. Ueber Naphtocyaminsäure 353

LI. Ueber einige Nitrile 355

LII. Ueber die chemische Zusammensetzung des Prehnits. Von Dr. Hugo Laspeyres in Berlin 357

Seite

LIII. Ueber Lichtentwickelung bei der langsamen oder unvollständigen Oxydation verschiedener Stoffe. Von Heinrich Baumhauer 361

LIV. Ueber die allgemeinen metallurgischen Methoden von Whelpley und Storer 362

LV. Ueber Pyrophosphorsäure 367

LVI. Chemische Notizen. Von Prof. Dr. Ritthausen.

1. Dolomitreicher Mergel 369
2. Lithionhaltiger Mergel und Boden in Ostpreussen . . 371
3. Bildung von Vivianit im Grunde einer Düngergrube . 373
4. Blasenstein (eines Ochsen) von Kieselerde 374
5. Soda als sogenannter Mauersalpeter 375
6. Portland-Cement von Powunden 376
7. Reaction auf Proteïnstoffe 376

LVII. Notizen.

1. Partzit, ein neues Mineral 378
2. Einige neue synthetische Kohlenwasserstoffe 378
3. Ueber Pugh's Bestimmung der Salpetersäure 380
4. Dijodaceton 380
5. Analyse der Schwefelquellen in Spalato 381
6. Analyse des Meerwassers an der Küste von Spalato . 382
7. Ueber die Oxydation des Amylalkohols 384

Siebentes und achtes Heft.

LVIII. Ueber Darstellung krystallisirter Körper mittels des Löthrohrs. Von G. Rose. Hierzu Tafel II. 385

LIX. Fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über Niobium und Ilmenium. Von R. Hermann . 399

LX. Ueber Rewdanskit, ein neues Nickelerz, so wie über Darstellung von Nickel aus diesem Minerale. Von R. Hermann 405

LXI. Ueber den Glaukodot von Hakansbö in Schweden. Von Prof. Dr. F. v. Kobell 409

LXII. Ueber die Schwefelung und Entschwefelung (Regeneration) der zur Reinigung des Leuchtgases gebrauchten Masse. Von Henning 411

Seite

LXIII. Ueber die chemische Zusammensetzung der Schaalen und einiger Weichtheile lebender Brachiopoden. Von Dr. Hilger 418

LXIV. Ueber die Identität von Hydrocarotin und Cholesterin. Von Dr. A. Froehde 424

LXV. Ueber die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole. Von Ad. Würtz 430

LXVI. Ueber die Polymeren des Acetylen. Von Berthelot . 432

LXVII. Flüssige Kohlenwasserstoffe als Destillationsproducte einer Kalkseife. Von C. M. Warren und F. H. Storer 436

LXVIII. Untersuchung des Rangoon-Erdöls 441

LXIX. Ueber das Binitronaphtol. Von C. A. Martius . . . 442

LXX. Versuche über die Trennung der Niobsäure von der Titansäure. Analyse des Aeschynits. Von Marignac . . 448

LXXI. Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, die in gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind 454

LXXII. Die Selenmineralien von Skrikerum 456

LXXIII. Ueber die Entstehung der Salpeter- und Boraxlager in Peru. Von Dr. C. Noellner 459

LXXIV. Chemische Analyse der Ursprungsquelle in Baden bei Wien. Von Samuel Kónya 464

LXXV. Analyse der Emmaquelle zu Gleichenberg in Steiermark. Von Prof. Gottlieb 472

LXXVI. Notizen.

1. Bestimmung des Kupfers 477
2. Regeneration des zur Chlorentwickelung gebrauchten Braunsteins 478
3. Die Allotropien des Arsens 479
4. Ueber Bromtoluol 480

Register über die drei Bände des Jahrgangs 1867 . . . 481

I.

Ueber das Kieselfluorrubidium.

Von

Franz Stolba in Prag.

Die grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften der entsprechenden Kalium- und Rubidium-Salze bewährt sich auch bei dem Kieselfluorrubidium, wie sich in folgendem ergeben wird.

Darstellung des Salzes. Versetzt man die Auflösung eines Rubidiumsalzes mit Kieselflusssäure, so entsteht selbst bei starker Verdünnung ein opalisirender bald zu Boden fallender Niederschlag von Kieselfluorrubidium, wie schon Bunsen angiebt. Ich wählte als Ausgangspunkt der Bereitung des reinen Salzes reinen Rubidiumalaun, löste diesen in heissem Wasser und fällte mit einer concentrirten Lösung von reinem Kieselfluorkupfer. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde die noch mässig warme Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit etwa dem zehnfachen Volum Wasser aufgerührt, nach dem Absetzen wieder abgegossen und diess so oft wiederholt, bis die obere Flüssigkeit nicht mehr auf Kupfer (mit Blutlaugensalz) reagirte. Der Niederschlag lässt sich nicht auf einem Filter auswaschen, weil sich beim Erkalten ein wenig einer gallertartigen farblosen Masse (vielleicht Kieselerdehydrat) absetzt, die das Filter sehr bald verstopft. Der durch Decantation wohl ausgesüsste Niederschlag wurde schliesslich auf einem Filter gesammelt und in mässiger Wärme getrocknet, er erwies sich bei der Untersuchung als reines Kieselfluorrubidium.

Krystallisation und Dichte des Salzes.

Das Kieselfluorrubidium stellt aus heissen Lösungen gefällt, ein feines krystallinisches Pulver dar, aus kalten Lö-

sungen dargestellt, ist es minder deutlich krystallinisch. Unter dem Mikroskop bemerkt man, dass die Krystalle meist Würfel sind, deren Ecken durch Oktaëderflächen mehr oder minder abgestumpft erscheinen. An manchen Krystallen erscheint die Combination mit dem Rhombendodekaëder, auch kommen einzelne Oktaëder vor.

Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig und nehmen sich unter dem Mikroskop sehr schön aus. In der Kälte gefällt, sind sie viel kleiner als bei Anwendung heisser Lösungen, und in der Flüssigkeit vertheilt, oder als feuchter Niederschlag, schwieriger wahrnehmbar als das trockene Salz, welches man bei der Beobachtung am besten mit etwas Petroleum befeuchtet.

Verglichen mit dem Kieselfluorkalium, welches ebenfalls in Hexaëdern und Combinationen desselben mit dem (untergeordneten) Oktaëder auftritt, ist das Kieselfluorrubidium in feuchtem Zustande viel leichter wahrnehmbar und sind die Krystalle unter *gleichen* Umständen gefällt, stets viel grösser.

Bei dem Kieselfluorrubidium findet man oft Krystalle, wo Oktaëder und Hexaëder im Gleichgewichte stehen oder das Oktaëder vorherrscht, bei dem Kieselfluorkalium herrscht das Hexaëder vor und die Oktaëderflächen erscheinen nur untergeordnet.

Uebrigens sei hier noch bemerkt, dass die Angabe, *das frischgefällte Kieselfluorkalium sei amorph*, auf einem Irrthum beruht. Das frischgefällte Kieselfluorkalium ist schwer wahrnehmbar, allein man erkennt sogleich seine wahre Form, wenn man entweder zu der Flüssigkeit, worin es suspendirt ist oder auch zu dem feuchten Niederschlage selbst, etwas hochgrädigen Weingeist zufügt. Man sieht sogleich, dass das Kieselfluorkalium aus einem Aggregat kleiner Würfelchen besteht. Selbst aus seiner wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt, erscheint es so krystallisirt. Ebenso deutlich sieht man diess, wenn man etwas von dem Niederschlage bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Exsiccator eintrocknen lässt, und dann für sich oder mit Petroleum befeuchtet mikroskopisch betrachtet.

Die angeführten Merkmale gestatten eine Unterscheidung der beiden Verbindungen vor dem Mikroskope.

Die Dichte des Kieselfluorrubidiums wurde mittelst der gesättigten Lösung bestimmt und folgendes Resultat erhalten.

An 1,54 Grm. Salz Dichte = 3,3445 (20° C., Wasser von 20° C. = 1).

An 1,47 Grm. Salz Dichte = 3,3321 (20° C., Wasser von 20° C. = 1).

Wie sich hieraus ergiebt, besitzt das Kieselfluorrubidium eine *ansehnliche* Dichte, merklich höher als jene des Kieselfluorkaliums, welche 2,6655 (17,5° C.) beträgt.

Löslichkeit in Wasser. Das Kieselfluorrubidium ist bei gewöhnlicher Temperatur leichter löslich als das Kaliumsalz, ebenso bei Siedhitze.

Eine bei 20° C. gesättigte Lösung ergiebt eine Dichte = 1,0013, selbe schmeckt und reagirt deutlich sauer.

Der Salzgehalt der Lösung wurde acidimetrisch mittelst titrirten Kalkwassers ermittelt und so folgendes Ergebniss erhalten.

50,065 Grm. Lösung enthielten 0,0812 Grm. Kieselfluorrubidium.

100,13 Grm. Lösung enthielten 0,15988 Grm. Kieselfluorrubidium.

Hieraus folgt, dass bei 20° C. ein Theil Kieselfluorrubidium 614—625 Th. Wasser zur Lösung erfordert.

Kieselfluorkalium löst sich bei 17,5 C. in 8351 Theilen Wasser auf.

Bei Siedhitze ist das Kieselfluorrubidium etwa 9 Mal leichter löslich, denn es enthielten bei Siedhitze gesättigt

33,645 Grm. der Lösung 0,45428 Grm. Kieselfluorrubidium,

37,4935 Grm. der Lösung 0,4964 Grm. Kieselfluorrubidium.

Hiernach berechnet sich, dass bei Siedhitze 1 Th. Kieselfluorrubidium

73,05—74,53, im Mittel 73,8 Th. Wasser zur Lösung erfordert.

Das Kalisalz verlangt bei Siedhitze 104,8 Th. Wasser.

In Säuren ist das Kieselfluorrubidium noch leichter lös-

lich als in Wasser, gerade so wie das Kaliumsalz, starker Weingeist löst es nicht auf.

Acidimetrische Bestimmung des Kieselfluorrubidiums.

Das Kieselfluorrubidium lässt sich in ganz gleicher Art wie das Kieselfluorkalium etc. mittelst titrirter Alkalien acidimetrisch bestimmen, und lassen die gewonnenen Resultate bei passender Wahl der alkalischen Flüssigkeit selbst für sehr kleine Mengen nichts zu wünschen übrig.

Zu Folge der Zersetzungsgleichung $RuFl,SiFl_2 + 2KO = \left.\begin{matrix}K_2\\Ru\end{matrix}\right\}Fl_3 + SiO_2$ entspricht (Ru = 85,4) je 1 C.C. Normalalkali 0,0782 Grm. ($RuFl,SiFl_2$).

Aus diesem Factor ist ersichtlich, dass schon jedes $^1/_{10}$ C.C. Normalalkali nahezu 0,008 Grm. der Verbindung entspricht, und dass es demnach für genaue Bestimmungen nothwendig erscheint verdünntere Lösungen anzuwenden.

Noch besser als entsprechend verdünnte Kalilauge eignet sich zur Bestimmung namentlich kleinerer Mengen unter 0,2 Grm. Salz das Kalkwasser, welches jedoch vollkommen oder nahezu gesättigt sein soll.

Man stellt den Titer desselben am besten auf chemisch reines Kieselfluornatrium. Um wiederholtes Abwägen dieses Salzes zu vermeiden, löse man von dem trockenen Salze 4,7 Grm. in 300 C.C. heissen Wasser auf, verdünne diese Lösung im Literkolben auf 1000 C.C., rühre gut um, lasse erkalten und ergänze genau zum Strich. Die erhaltene Lösung entspricht genau $^1/_{10}$ Normalsäure.

Man nimmt von derselben genau 10—50 C.C. Lösung, erhitzt nahe zum Kochen, fügt etwas Lakmustinctur zu und lässt von dem vorräthigen völlig klaren Kalkwasser so lange unter Umrühren zulaufen, bis die Flüssigkeit oben blau erscheint und die Einfallstelle nicht wahrgenommen werden kann.

Man berechnet nach wiederholtem Versuche den Factor des Kalkwassers für Normal, indem man die für 10 C.C. Kieselfluornatriumlösung erforderliche Zahl C.C. Kalkwasser in die Zahl 1 dividirt.

So forderten z. B. 10 C.C. Kieselfluornatriumlösung 23,5 C.C.

Kalkwasser und hieraus folgt der Factor für Normal = 0,04255.

Für vollkommen gesättigtes Kalkwasser ergab sich der Factor = 0,046153.

Es ist zweckmässig, die Ausflussspitze der Bürette nicht eng zu nehmen, um das Kalkwasser rasch auslaufen lassen zu können und dasselbe mittelst eines Kalk-Natron-Rohrs vor dem Anziehen der Kohlensäure zu schützen.

Bei grösseren Mengen, etwa von 0,2 Grm. Kieselfluormetall an, ist es zweckmässiger, die Bestimmung mit Normalalkali zu beginnen und mit Kalkwasser zu vollenden.

Man geht so weit mit Normalalkali in ganzen C.C., dass man annehmen kann, die Hauptmasse zersetzt zu haben, und vollendet den Versuch mit Kalkwasser.

Das Kalkwasser ist für grössere Mengen deswegen weniger angezeigt, weil man die Büretten mehrmals füllen muss und weil sich zu viel Fluorcalcium ausscheidet, welches mit dem Lakmusfarbstoff einen violetten Niederschlag bildet, der die Reaction minder empfindlich macht.

Um auch hier genaue Resultate zu erhalten, ist es am besten, jeweilig etwas Lakmustinctur zuzusetzen und den Niederschlag sich gut absetzen zu lassen, was in der heissen Flüssigkeit rasch erfolgt. Das Kalkwasser lässt man alsdann nahe am Rande einfallen. In dieser Art erhält man auch bei grösseren Mengen sehr genaue Resultate, muss aber dafür bedacht sein, wegen des *grossen Verbrauchs* an Kalkwasser geräumige Porcellanschalen anzuwenden, welche schliesslich alle Flüssigkeit fassen.

Als mittelst des auf Kieselfluornatrium gestellten Kalkwassers gewogene Mengen von Kieselfluorrubidium titrirt wurden, ergab sich *genau* das Resultat, welches erhalten werden sollte, wodurch auch das Aequivalent des Rubidiums = 85,4 bestätigt wird.

Wie kleine Mengen von Kieselfluorrubidium in dieser Art bestimmt werden können, zeigt folgende ausgedehnte Versuchsreihe, bei welcher eine Kieselfluorrubidiumlösung verwendet wurde, die in 250 C.C. genau 0,100 Grm. Salz enthielt. Also enthielt 1 C.C. 0,0004 Grm. $RuFl,SiFl_2$.

Factor des Kalkwassers für Normal 0,042194, da 10 C.C. Kieselfluornatriumlösung 23,7 C.C. Kalkwasser erforderten.

Es verlangten C.C. Kieselfluorrubidiumlösung	C.C. Kalkwasser	demnach gefunden	anstatt
0,4 C.C.	0,05	0,000165	0,00016 Grm.
0,4 „	0,05	0,000165	0,00016 „
1,0 „	0,15	0,0005	0,0004 „
1,0 „	0,15	0,0005	0,0005 „
2,0 „	0,25	0,00082	0,0008 „
3,0 „	0,40	0,00131	0,0012 „
4,0 „	0,50	0,00165	0,0016 „
5,0 „	0,60	0,00198	0,0020 „
6,0 „	0,70	0,00231	0,0024 „
7,0 „	0,80	0,00263	0,0028 „
8,0 „	1,00	0,00329	0,0032 „
10,0 „	1,20	0,00396	0.0040 „
12,0 „	1,45	0,00476	0,0048 „
15,0 „	1,80	0,00594	0,0060 „
20,0 „	2,40	0,00792	0,0080 „
30,0 „	3,70	0,01221	0,0120 „
60,0 „	7,35	0,02426	0,024 „

Bei diesen Versuchen wurden wechselnde, jedoch in gewöhnlichen Grenzen gehaltene Mengen Wasser zugesetzt, der Einfluss der Verdünnung war zwischen diesen Gränzen nicht merklich.

Nachdem das Kieselfluorrubidium acidimetrisch eben so genau bestimmt werden kann, wie das Kieselfluorkalium, und da es ferner aus Rubidionsalzen durch Kieselflusssäure bei Weingeistzusatz vollständig abgeschieden wird, so kann man von diesem Verhalten Gebrauch machen zur Analyse der Rubidion-Salze.

Man versetzt die concentrirte Lösung des Salzes (eventuell wird sie durch Eindampfen concentrirt) mit einer genügenden Menge Kieselflusssäure, rührt um, fügt das doppelte Volum starken Weingeist hinzu und lässt nach abermaligem Umrühren in einer kaltes Wasser haltenden Schale so lange stehen, bis sich der Niederschlag *vollkommen abgesetzt* hat. Bezüglich dessen, welche Rubidionsalze in dieser Art analysirt werden können und w. m., gilt Alles, was ich in meiner Abhandlung: „Ueber die Bedeutung der Kieselflusssäure für die chemische Analyse," dies. Journ. 94, 24, anführte. Die

angestellten Probe-Analysen zeigten, wie nicht anders zu erwarten war, die Anwendbarkeit der Methode zur genauen Analyse der meisten Rubidionsalze.

II.

Ueber das krystallisirte Kieselfluorkupfer.

Von

Franz Stolba in Prag.

Das Kieselfluorkupfer gehört zu den interessantesten Kieselfluorverbindungen. Seine Eigenthümlichkeiten und der Umstand, dass ich (bei gewöhnlicher) Temperatur nur Krystalle dieses Salzes erhalten konnte, deren Wassergehalt den vorliegenden Angaben widerspricht, gaben Veranlassung, diess zuerst von Berzelius, später krystallographisch von Marignac*) untersuchte Salz in Bezug auf seine wichtigsten Verhältnisse zu studiren.

Darstellung des reinen Salzes. Man kann das reine Salz auf doppelte Art bereiten. Entweder durch Auflösen von reinem Kupferoxyd oder kohlensaurem Kupferoxyd in reiner Kieselflusssäure, oder aus schwefelsaurem Kupferoxyd und Kieselfluorbaryum durch Umsetzung.

Die erste Methode verlangt die Anwendung völlig reiner Materialien, und ist es daher erforderlich, dieselben einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen, insbesondere muss auch

---

*) Die schönen Untersuchungen Marignac's über Kieselfluorverbindungen sind selbst in den neuesten und vollständigsten Lehrbüchern kaum berücksichtigt. — In Kopp's Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie finden sich die betreffenden Verbindungen im Sachregister nicht namentlich angeführt, weder bei dem betreffenden Metall noch unter dem Namen Kieselfluor.

So geschah es, dass ich die betreffenden Angaben erst bei Abschluss dieser Arbeit daselbst zufällig auffand. An diesem Orte sei auch bemerkt, dass auch das *Kieselfluorlithium* schon im Jahre 1859 von Marignac dargestellt und krystallographisch untersucht wurde, wie ich eben erst jetzt finde. Seine Angaben stimmen mit denen in meiner Abhandlung: „Ueber das Kieselfluorlithium," überein.

die Kieselflusssäure auf Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Arsen etc. geprüft werden. Sind die Materialien rein, so verfährt man am Besten der Art, die Kieselflusssäure in einem Kessel von reinem Kupfer zum Kochen zu erhitzen und die erforderliche Menge von kohlensaurem Kupferoxyd in kleinen Antheilen zuzufügen.

Hierbei scheidet sich stets etwas Kieselerde ab, zu deren Abscheidung die durch Verdampfen concentrirte Lösung durch sorgfältig extrahirte Filter filtrirt wird. Die concentrirte Flüssigkeit wird in demselben Kupferkessel fast zur Trockne verdampft, wobei sich oft eine kleine Menge grüner Flocken ausscheidet, die man durch Zusatz von wenig Kieselflusssäure in Lösung bringen kann. Die erhaltene Krystallmasse lässt man abtropfen, wäscht mit wenig Wasser nach, löst in Wasser und bringt das Filtrat in Platinschalen unter den Exsiccator zur freiwilligen Verdunstung. Man kann auch zweckmässig kleine Bechergläser oder Porcellanschalen anwenden, welche innen mit Paraffin sorgfältig ausgegossen wurden. Steht keine reine Kieselflusssäure zur Verfügung, so ist es besser, dieselbe auf reines Kieselfluorbaryum zu verarbeiten. Man kocht diess Salz im Kupferkessel mit der Auflösung einer äquivalenten Menge reinen Kupfervitriols wobei die Umsetzung rasch verläuft. Da jedoch der entstehende schwefelsaure Baryt stets einige Procente Kieselfluorbaryum einhüllt und vor der Zersetzung schützt, so fügt man nach etwa $^1/_4$stündigem Kochen so lange Kieselfluorbaryum in kleinen Mengen hinzu, bis das Filtrat keine Spur Schwefelsäure mehr enthält. Man filtrirt hierauf die erkaltete concentrirte Flüssigkeit ab und verfährt genau so, wie oben beschrieben wurde.

Den verwendeten Kessel findet man mit einer dünnen rothen, festhaftenden Rinde (wohl Kieselkupferfluorür) überzogen.

Zusammensetzung, Krystallisation und Dichte des Salzes. Die Formel des bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Salzes ist für SiO_2 nach Berzelius $CuFl,SiFl_2 + 7HO$; nach Marignac $CuFl,SiFl_2 + 6HO$.

Verschiedene Krystallisationen, die sich bei Temperaturen

zwischen 10—22° C. unter dem Exsiccator gebildet hatten, ergaben mir stets nur die Zusammensetzung $CuFl,SiFl_2 + 6^1/_2HO$ oder richtiger $2(CuFl,SiFl_2) + 13HO$.

Krystalle von anderer Zusammensetzung konnte ich bei diesen Temperaturgränzen nicht erhalten. Nach Berzelius sind die erhaltenen Krystalle Rhomboëder und sechsseitige Prismen; nach Marignac ebenfalls hexagonale Krystalle $\infty P_2.R$ ($R:R$ in den Endkanten 125° 30').

Meine Beobachtungen stimmen ganz zu diesen Angaben, ich bemerkte auch an den Krystallen eine ungleichmässige Entwickelung der Flächen.

Bei den sehr in die Länge gezogenen Krystallen beobachtete ich meist, dass von den Seiten des Prismas die abwechselnden übermässig entwickelt waren, so dass der Durchschnitt des Krystalls ein gleichseitiges Dreieck mit schwach abgestumpften Ecken darstellt. Bei anderen Krystallen waren wieder zwei Gegenseiten des Prismas übermässig entwickelt, so dass dieselben tafelartig erscheinen. Nur einzelne wenige zeigten eine gleichmässige Entwickelung nach allen Dimensionen.

Die Krystalle erlangen bei Anwendung grösserer Flüssigkeitsmengen eine sehr ansehnliche Grösse, besitzen in grösseren Exemplaren eine schöne tiefblaue Farbe und schliessen keine Mutterlauge ein. An trockener Luft, namentlich unter dem Exsiccator verwittern sie sehr rasch, aber eben so rasch werden sie an feuchter Luft nass und zerfliessen endlich vollständig.

Die Dichte des feinzerriebenen Salzes mittelst Steinöl an 9 Grm. des Salzes bestimmt, wurde zu 2,1576 befunden (19° C., Wasser von 19° C. = 1).

Löslichkeit in Wasser und Weingeist. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, bei 17° C. löst sich 1 Theil Salz in 0,428 Th. Wasser auf. Die Lösung enthält 70,04 p.C. krystallisirtes Salz. Die Dichte derselben beträgt

gesättigt bei { 17° C. = 1,6241
20° C. = 1,62704
21° C. = 1,6274.

Die Löslichkeit in Weingeist hängt von dem Wasser-

gehalte desselben ab, er löst desto mehr, je mehr Wasser zugegen ist.

Bringt man die Krystalle in schwachen Weingeist, so zergehen sie darin rasch, und man findet, dass wenn die Lösung bereits gesättigt worden, der Rest des Salzes zu einer blauen Flüssigkeit zerfliesst, über welcher die lichter gefärbte geistige schwimmt.

Diese untere Flüssigkeit entsteht auch, wenn man zu einer gesättigten Lösung des Salzes in schwachem Weingeist vorsichtig und nach und nach hochgrädigen Weingeist zufügt und schüttelt. Es scheidet sich endlich unten mehr oder weniger derselben ab. Sie enthält *Weingeist in ansehnlicher Menge.* Fügt man noch mehr hochgrädigen Weingeist hinzu und schüttelt, so scheidet sich schliesslich starres Salz aus, welches lichtblau gefärbt ist.

Es wurde eine Probe desselben gesammelt und zwischen trocknem Filtrirpapier wiederholt gepresst, bis es keine Feuchtigkeit mehr abgab, dass gepresste Salz stellte hierauf eine lichtblaue harte Masse dar.

Es enthielt zu Folge der Analyse

67,77	($CuFl,SiFl_2$)
32,23	Wasser
100,00	

Diese Zusammensetzung würde am besten zu der Formel $2(CuFl,SiFl_2) + 11HO$ stimmen, denn diese verlangt

67,47	($CuFl,SiFl_2$)
32,53	Wasser
100,00	

Wie sich hieraus ergiebt, hat der hochgrädige Weingeist dem Salze Wasser entzogen. Es würde eine eingehende Untersuchung erfordern, um entscheiden zu können, ob unter diesen Umständen stets dieses Salz entsteht oder auch noch Salze mit anderem Wassergehalt gebildet werden können.

Zum Behufe einiger Löslichkeitsbestimmungen wurden gewogene Antheile der vollkommen gesättigten weingeistigen Flüssigkeit mit Wasser gemischt und der Destillationsprobe unterworfen. Das gewogene Destillat wurde auf seine Reaction geprüft, und wenn sauer reagirend, unter Zusatz von

etwas Kreide nochmals destillirt. *Nach 24stündigem Stehen**) wurde die Dichte des Destillats bestimmt und hieraus und den anderen Daten der Alkoholgehalt berechnet. In einem besonderen Antheile wurde die Menge des Kieselfluorkupfers ermittelt. Des Vergleichs wegen beziehen sich die folgenden Angaben auf das Salz $2(CuFl,SiFl_2) + 13HO$.

Es erfordert hiervon

1 Th. Weingeist von 92 p.C. (Gewichtsprocent)	617 Th.	bei 20° C.
1 „ „ „ 85 „ „	150 „	
1 „ „ „ 62 „ „	17,5—17,9 Th.	

In ganz gleicher Art wurden auch 2 Proben der oben erwähnten blauen Flüssigkeit, die durch vorsichtigen Zusatz von hochgrädigem Weingeist aus einer Lösung in 62 p.C. Weingeist abgeschieden worden war, untersucht.

Es ergab solche von der Dichte 1,3082 (20° C.), ferner Dichte = 1,3493 (20° C.).

Alkohol	18,40	23,60
Krystallisirtes Kieselfluorkupfer	46,96	50,86
Wasser	34,64	25,54
	100,00	100,00

Ich betrachte diese Flüssigkeit vorläufig als eine Lösung des krystallisirten Salzes in schwachem Weingeist. Ich hatte auch noch nicht Gelegenheit ihr Verhalten in starker Kälte beobachten zu können.

Nachträglich sei noch bemerkt, dass sich beim Erhitzen der gesättigten Lösung in 62 p.C. Weingeist ebenfalls eine blaue Flüssigkeit ausscheidet, welche eine analoge Zusammensetzung haben dürfte.

Verhalten in der Wärme. Im Luftbade einer Temperatur von 100° C. anhaltend ausgesetzt, verliert das Salz ohne zu schmelzen allmählich Wasser. Der Verlust betrug nach 5 Stunden, wobei 3 Wägungen übereinstimmten, 14,16 p.C., sehr nahe entsprechend $2^1/_2HO$, denn der Rechnung zu Folge sollte diess 13,96 p.C. betragen. Der Rückstand hatte dem-

*) Es ist nothwendig, das Destillat so lange stehen zu lassen, weil erst nach längerem Stehen die nothwendige Mischung und Verdichtung eintritt. Dieser höchst wesentliche Umstand, dessen Nichtbeachtung bedeutende Fehler bedingt, wird in den betreffenden Lehrbüchern kaum hervorgehoben!

nach die Zusammensetzung $CuFl,SiFl_2 + 4HO$, gleich jenen monoklinischen Krystallen, welche Marignac durch Verdampfen einer Lösung bei 50° C. erhalten hatte. Als jedoch der Rückstand noch durch 24 Stunden bei derselben Temperatur erhitzt wurde, verlor er allmählich mehr Wasser, schliesslich bis 14,49 p.C., worauf ein Unfall die Fortsetzung dieses Versuchs verhinderte. Auf 125° C. erhitzt, verlor das Salz in 4 Stunden 56,3 p.C. seines Gewichts, und löste sich nunmehr in Wasser nicht mehr vollständig auf, da es Fluorkiesel verloren hatte. Eine gesättigte Lösung des Salzes im Wasserbade verdampft, stäubt während des Verdampfens fortwährend Salz aus, von dem ich in dieser Art einige Decigrm. sammeln konnte. Ein merkwürdiges Verhalten.

Analyse des Salzes. Der Uebersicht wegen seien hier die den verschiedenen Formeln entsprechenden Gehalte an Kupfer, Siliciumfluor und Wasser zusammengestellt.

	$CuFl,SiFl_2$		
	6HO	$6\frac{1}{2}$HO	7HO
Cu	20,22	19,655	19,12
$SiFl_3$	45,32	44,050	42,86
HO	34,46	36,294	38,02
	100,00	100,00	100,00

Bestimmung des Kupfers. Man kann den Kupfergehalt des Salzes sowohl gewichts- als maassanalytisch bestimmen. Gewichtsanalytisch am einfachsten und genauesten nach der Methode von Fresenius, wobei das Kupfer durch Zink metallisch abgeschieden und als solches gewogen wird. Es sei hier ein für allemal bemerkt, dass sich sämmtliche Analysen auf Krystalle beziehen, die sich an dem Boden oder den Seiten des Krystallisationsgefässes gebildet hatten, nachdem ich mich wiederholt überzeugt hatte, dass sie keine Mutterlauge einschliessen und auch mit dem *zerriebenen und gepressten Salze dieselben Resultate* erhalten hatte.

So lieferten z. B.

0,4305 Grm. des Salzes 0,0845 Kupfer = 19,63 p.C.; Theorie 19,655 p.C.

0,3555 Grm. des Salzes 0,0700 Kupfer = 19,69 p.C.

Versuche das Kupfer als *Kupferoxyd abzuscheiden und zu*

wägen, gaben im Ganzen kein befriedigendes Resultat, da das Oxyd stets Kieselerde mitreisst.

Selbst durch wiederholtes Auskochen mit frischer Kalilauge oder nochmaliges Lösen in Salzsäure und Fällen und wiederholtes Auskochen mit Kalilauge, gelang die Abscheidung der Kieselerde nicht vollkommen, obwohl nunmehr einzelne Resultate der Wahrheit nahe kamen. Auch hier hinterliess das Oxyd beim Auflösen in Salzsäure etwas Kieselerde in Flocken.

Maassanalytisch bestimmt man den Kupfergehalt am besten nach der Methode von van de Haen. Ich stellte das unterschwefligsaure Natron auf chemisch reinen Kupfervitriol bei Zusatz von Jodkalium. Es wurde darauf hingewirkt, bei der Stellung der Flüssigkeiten ähnliche Verhältnisse beizubehalten wie bei der Analyse und wurde selbst zu diesem Behufe eine entsprechende Menge Kieselfluornatrium-Lösung zugefügt.

In dieser Art ergaben z. B.

0,274 Grm. Salz 0,053882 Grm. Kupfer = 19,665 p.C.
0,300 Grm. Salz 0,0592 Grm. Kupfer = 19,73 p.C.
} Theorie 19,655 p.C.

Bestimmung des Fluorkiesels. Wird eine Auflösung von Kieselfluorkupfer mit einer hinreichenden Menge von essigsalpetersaurem Kali oder Chlorkaliumlösung versetzt, so entsteht Kieselfluorkalium und das entsprechende Kupfersalz. Setzt man hierauf das gleiche bis doppelte Volum starken Weingeist hinzu, so scheidet sich das Kieselfluorkalium vollständig ab und kann nach dem Aussüssen mit Weingeist mittelst Normallauge (bei kleinen Mengen am besten mittelst titrirten Kalkwassers) bestimmt werden, während das neuentstandene Kupfersalz in Weingeist gelöst bleibt. Aus der Anzahl der verbrauchten C.C. Normallauge kann man zunächst die Menge des Fluorkiesels ($SiFl_2$) als des wirksamen Bestandtheils berechnen, mittelst des Factors 0,026, wie sich aus der Betrachtung der stattfindenden chemischen Processe ergiebt.

Da $SiFl_2 = 52$, so folgt nämlich hieraus 1 C.C. Normalalkali $= \frac{52}{2000} = 0{,}026$.

So forderten z. B.

Krystallisirtes Kieselfluorkupfer	C.C. Normalnatron	Entsprechend Fluorkiesel ($SiFl_2$)	Oder in Procenten	Theorie
0,3 Grm.	3,734	0,097024	32,34	32,26 p.C.
0,286 „	3,553	0,092478	32,34	
0,5285 „	6,553	0,170352	32,23	

Da nun zu Folge dieser und anderer Versuche das wirksame Kieselfluorid und das Kupfer (Cu = 31,68) zu einander in dem Verhältnisse stehen, wie die Formel und die angenommenen Atomgewichte verlangen, so kann man (der Einfachheit wegen die Formel $(CuFl,SiFl_2) + 6^1/_2HO$ angenommen) den Kupfergehalt finden mittelst des Factors 0,01584; das wasserfreie Kieselfluorkupfer mittelst der Zahl 0,05134; endlich mittelst des Factors 0,08059 die ganze Verbindung berechnen.

Diese Methode ist nicht allein rasch ausführbar und bequem, sondern sie liefert sehr genaue Resultate. Von derselben machte ich Gebrauch, um die Löslichkeit des Kieselfluorkupfers in Wasser und Weingeist zu bestimmen.

Es wurden auch Versuche angestellt die Verbindung nach der Restmethode zu analysiren. Zu dem Zwecke wurden gewogene Mengen gelöst, mit titrirter übersehüssiger Normallauge anhaltend gekocht, das ausgeschiedene Oxyd gut ausgesüsst und das Filtrat mit Normalsäure zurückgemessen. Wäre die Zersetzung vollständig, so sollten die verbrauchten C.C. mit der Zahl 0,053727 multiplicirt, die Menge des analysirten Salzes ergeben, nach der Gleichung:

$$CuFl,SiFl_2 + 3KO = 3KFl + CuO + SiO_2.$$

Weil $CuFl,SiFl_2 + 6^1/_2HO = 116{,}18$, so folgt $\frac{116{,}18}{3000} = 0{,}053727$ per C.C.

Allein angestellte Versuche gaben bedeutend höhere Resultate, z. B.

Genommen	0,255 Grm.	Erhalten	0,2871
	0,234 „		0,2541
	0,200 „		0,2204

Man muss hieraus schliessen, dass das Oxyd Kali (daneben auch Kieselerde, ob Fluor ward nicht untersucht) in merklicher Menge zurückhielt.

Diess Verfahren ist demnach nicht anwendbar, so einfach es auch wäre.

Bestimmung des Wassers. Obgleich sich schon aus dem Vorhergehenden ergiebt, dass der Wassergehalt mit der Theorie übereinstimmen müsse, so war es doch wünschenswerth, denselben auf eine einfache Art, die unabhängig ist von den vorhergehenden Bestimmungen, bestimmen zu können.

Zu dem Behufe machte ich von dem Verfahren Gebrauch, welches auf der Anwendung von Magnesia beruht und sich dies. Journ. 101, 157 unter dem Titel: „Bestimmung des Wassergehalts krystallisirter Kieselfluorverbindungen," beschrieben findet.

Auf diese Art ergaben:

0,247 Grm. krystallisirtes Salz 36,0 p.C. Wasser.
0,479 Grm. krystallisirtes Salz 35,80 p.C. Wasser.
0,460 Grm. krystallisirtes Salz 35,87 p.C. Wasser.
0,6405 Grm. krystallisirtes Salz 35,91 p.C. Wasser.

} Theorie 36,29 p.C.

Wie man sieht, stimmt der in dieser Art ermittelte Wassergehalt mit der Theorie befriedigend überein.

Anwendungen des Kieselfluorkupfers.

Die Leichtigkeit, mit welcher eine selbst sehr schwache Kieselflusssäure dem oxydirten Kupfer eine blanke Oberfläche ertheilt, würde die Kieselflusssäure zum Putzen dieses Metalls sehr empfehlenswerth machen, wenn sie nur billiger wäre.

Eine Auflösung von Kieselfluorkupfer ist in den meisten Fällen zur Ausfällung der Alkalien als Kieselfluormetalle eben so gut geeignet, wie die Kieselflusssäure. Die Lösung des Kieselfluorkupfers greift, auch wenn sie sehr concentrirt ist, Glas nicht an, nur beim Eintrocknen derselben wird das Glas angegriffen. Diese Bequemlichkeit, eine concentrirte Lösung unverändert aufbewahren zu können, macht sie in vielen Fällen sehr verwendbar, und wurde sie bereits vor Jahren von Arendt und Knop zu demselben Zwecke empfohlen.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist sie jedoch minder anwendbar, weil sich bei Weingeistzusatz, namentlich bei grösserem Gehalte an Alkohol, Kupfervitriol ausscheidet.

Die Löslichkeit des Kieselfluorkupfers in schwächerem Weingeiste macht es möglich, die Alkalien, Kali, Natron, Rubidion (Caesion?) und Baryt von dem Kupferoxyde mittelst Kieselflusssäure genau zu scheiden.

Hierbei ist nur Folgendes zu beachten. Um bei Gegenwart von Schwefelsäure die lästige Abscheidung von Kupfervitriol zu verhindern, füge man eine entsprechende Menge von Salzsäure zu, wodurch in Weingeist lösliches Chlorkupfer entsteht. Bei diesem Zusatze muss man jedoch nachher das 2—3fache Volum Weingeist zufügen, namentlich wenn Natronsalze zugegen sind, und den Niederschlag sich gut absetzen lassen.

Sollte ferner der Umstand eintreten, dass das Filter durch Kupfersalz blau gefärbt bleibt, so benetze man das Filter mit starkem Weingeist, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden und süsse hernach gut aus.

Soll auch das Kupfer gleichzeitig bestimmt werden, so ist es am besten, man theilt die Probe in 2 Theile, bestimmt in einer gesondert das Kupfer, in der anderen das Alkali.

Probe-Analysen mit Kali- und Natron-Salzen lieferten mir recht befriedigende Resultate.

Prag, den 4. August 1867.

III.

Ueber Aescigenin und einige damit verwandte Stoffe, Caïncin und Chinovin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 55. 1867.)

Die Bildung des Argyraescin findet nicht in jedem Jahre in den Samen der Rosskastanie statt. Bisweilen wird statt dessen eine damit homologe Substanz erzeugt, die um C_2H_2

in der Reihe niedriger steht und in allen Eigenschaften die täuschendste Aehnlichkeit mit dem Argyraescin zeigt. Wird dieser Körper zuerst mit Alkali, dann mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung behandelt, so liefert er statt des Aescigenin als letztes Spaltungsproduct den zweiatomigen Alkohol $C_{22}H_{18}O_4$.

I. 0,2329 bei 115° C. getrocknet gaben 0,6175 Kohlensäure und 0,2113 Wasser.

II. 0,2169 bei 117° C. getrocknet gaben 0,5742 Kohlensäure und 0,1986 Wasser.

		Ber.	I.	II.
C_{22}	132	72,53	72,31	72,19
H_{18}	18	9,89	10,08	10,17
O_4	32	17,58	17,61	17,64
	182	100,00	100,00	100,00

Wahrscheinlich kommt dieser Körper, den ich in den Samen vom Jahre 1861 fand, oft neben Argyraescin vor und dürfte dann von diesem nur schwierig zu trennen sein.

Ich habe mit Chinovin, Caïncin und Saponin eine Reihe von Versuchen begonnen, von denen ich mir hier einige mitzutheilen erlaube.

Das Chinovin wird durch Säuren nur schwierig angegriffen, wenn diese mit Wasser verdünnt darauf in der Wärme einwirken. Hlasiwetz hat durch Salzsäure das Chinovin in alkoholischer Lösung in einen dem Mannitan ähnlichen Körper und Chinovasäure zerlegt. Mit ausserordentlicher Leichtigkeit ohne Anwendung einer erhöhten Temperatur wird die Spaltung durch Natriumamalgam bewerkstelligt.

Bringt man Chinovin in ein Gefäss, übergiesst es mit sehr wasserhaltigem Weingeist und wirft Stücke von Natriumamalgam hinein, so färbt sich die Flüssigkeit bald schwach bräunlich gelb, das Chinovin löst sich auf und es schwimmen einige graue Flocken einer wachsartigen Substanz in der Flüssigkeit. Giesst man nach zwölf Stunden die Flüssigkeit vom Quecksilber und Natriumamalgam ab, filtrirt sie und dampft sie auf dem Wasserbade ein, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Masse von kleinen Krystallen. Bringt man diese auf eine Platte von unglasirtem Porcellan, so wird die bräunliche

Mutterlauge vollständig aufgesogen und es bleibt ein blendend weisses, krystallinisches Natronsalz zurück.

0,2969 dieses Salzes gaben 0,0517 schwefelsaures Natron entsprechend 0,02257 Natron.

Die weingeistige Lösung des Salzes mit Salzsäure zersetzt, giebt reine Chinovasäure, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,1823 bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,4928 Kohlensäure und 0,1633 Wasser.

	Ber.	Gef.
C_{48}	73,84	73,72
H_{38}	9,74	9,95
O_8	16,42	16,33
	100,00	100,00

	Ber.	Gef.
C_{48} H_{37} O_7	92,48	92,40
NaO	7,52	7,60
	100,00	100,00

Bis jetzt waren nur Salze von der Zusammensetzung $C_{48}H_{36}M_2O_8$ dargestellt worden. Das Natronsalz ist das einzige, bis jetzt dargestellte Salz, welches der Formel $C_{48}H_{37}MO_8$ entspricht.

Weitere Versuche über Chinovasäure werde ich demnächst beschreiben.

Ganz anders verläuft der Process, wenn Natriumamalgam auf Caïncasäure oder Caïncin einwirkt.

Im Jahre 1850 habe ich in Gemeinschaft mit Hlasiwetz der k. Akademie eine Abhandlung über die Caïncasäure oder das Caïncin vorzulegen die Ehre gehabt. Ich habe später diese Versuche mit Herrn Kawalier (1856) fortgesetzt und in den Jahren 1861 und 1862 dieselbe Substanz nochmals in Arbeit genommen; die Resultate dieser Arbeit wurden in der Sitzung vom 3. Januar 1862 der math.-naturw. Klasse der k. Akademie vorgelegt. Die in diesen verschiedenen Abhandlungen gegebenen Daten über Caïncin zusammengehalten mit den Resultaten der Versuche, die ich eben mitzutheilen im Begriffe bin, lassen nicht nur die Aufstellung einer einfacheren

Formel für das Caïncin zu, sondern zeigen auch den Zusammenhang dieser Substanz mit dem Aescigenin der Rosskastanien und erlauben einen Schluss auf die Bildung dieser Substanz in der Chiococca.

Die Formel, welche ich hier (anstatt der früher aufgestellten $= C_{120}H_{91}O_{53}$) für die Caïncasäure oder das Caïncin gebe, ist: $C_{80}H_{64}O_{36}$ für die nahe bei 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz. In diesem Zustande der Trockenheit wurde sie von Herrn Kawalier analysirt.

		Ber.	Gef.
C_{80}	480	57,69	57,41
H_{64}	64	7,69	7,86
O_{36}	288	34,62	34,73
	832	100,00	100,00

Bei lange fortgesetztem Trocknen verliert das Caïncin noch etwas Wasser, so dass seine Zusammensetzung dann der Formel $C_{80}H_{64}O_{36} + C_{80}H_{62}O_{34}$ entspricht. Mit dieser Formel stimmen die Analysen von Hlasiwetz und mir.

	Ber.	I.	II.	III.	IV.	V.
C	58,32	58,40	58,08	58,34	58,18	58,13
H	7,66	7,60	7,77	7,93	7,87	7,72
O	34,02	34,00	34,15	33,73	33,95	34,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Durch Salzsäure in alkoholischer Lösung wird bei höherer Temperatur das Caïncin zerlegt in Zucker und Caïncetin, für welches ich die Formel $C_{60}H_{46}O_8$ aufgestellt habe. Die Zusammensetzung des Caïncetin wird durch die Formel $C_{44}H_{34}O_6$ ausgedrückt.

		Ber.	Gef.
C_{44}	264	76,30	76,35
H_{34}	34	9,83	9,82
O_6	48	13,87	13,83
	346	100,00	100,00

Die Spaltung geht nach dem Schema vor sich $C_{80}H_{64}O_{36} + 6HO = C_{44}H_{34}O_6 + 3(C_{12}H_{12}O_{12})$.

Die Menge des dabei entstehenden Caïncetin berechnet sich zu 41,59 p.C. Ich habe mit Kawalier 40,09 p.C. Caïncetin erhalten.

Die Verbindungen des Caïncetin mit Kali und Baryt,

denen die Formeln $C_{60}H_{46}O_8,KO$ und $C_{60}H_{47}O_9,BaO$ beigelegt wurden, sind Gemische, deren Zusammensetzung auf die Formel des Caïncetin = $C_{44}H_{34}O_6$ berechnet, sich folgendermaassen herausstellt.

	Ber.	I.	II.
C_{176}	69,23	69,33	69,58
H_{136}	8,92	8,91	9,08
O_{24}	12,59	12,67	12,42
3KO	9,26	9,09	8,92
	100,00	100,00	100,00

$$C_{176}H_{136}O_{24} = 4(C_{44}H_{34}O_6).$$

	Ber.	Gef.
C_{176}	64,36	64,59
H_{139}	8,47	8,51
O_{27}	13,16	13,38
3BaO	14,01	13,52
	100,00	100,00

$$C_{176}H_{139}O_{27},3BaO = 4(C_{44}H_{34}O_6) + 3(BaHO_2).$$

Eigentliche Salze von dem Caïncetin zu erhalten, ist wohl keine Aussicht vorhanden nach der Natur dieses Körpers, die sogleich besprochen werden soll.

Das Caïncetin zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in buttersaures Kali und Caïncigenin, nach folgendem Schema

$$\underbrace{C_{44}H_{34}O_6}_{\text{Caïncetin}} + 6HO = \underbrace{2(C_8H_8O_4)}_{\text{Buttersäure}} + \underbrace{C_{28}H_{24}O_4}_{\text{Caïncigenin}}.$$

Das Barytsalz der Buttersäure gab 49,26 p.C. Baryt. (Berechnet 49,21 p.C.) Das in wässeriger Kalilösung unlösliche Product, eine Kaliverbindung des Caïncigenin, gab nach Entfernung des Kali mit Salzsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen folgende Zusammensetzung: 0,183 gaben 0,5046 Kohlensäure und 0,1779 Wasser. Die Substanz war bei 130° C. im Kohlensäurestrom getrocknet worden.

		Ber.	Gef.
C_{28}	168	75,00	75,18
H_{24}	24	10,71	10,80
O_4	32	14,29	14,02
	224	100,00	100,00

Das Caïncigenin ist dem Aescigenin in seinen Eigenschaften und Verhalten gegen Lösungsmittel täuschend ähn-

lich, es giebt beim Erhitzen einen ähnlichen weihrauchartigen Geruch. Caïncigenin und Aescigenin sind homolog. Wir kennen somit drei Glieder dieser Reihe.

$C_{22}H_{18}O_4$ = bisweilen in den Samen der Rosskastanien enthalten.

$C_{24}H_{20}O_4$ = Aescigenin.

$C_{28}H_{24}O_4$ = Caïncigenin.

Das Caïncetin kann nicht als normales buttersaures Caïncigenin angesehen werden, dazu fehlen H_2O_2 in seiner Zusammensetzung. Die sogleich zu beschreibenden Versuche beweisen, dass unter geeigneten Verhältnissen aus der Zusammensetzung des Caïncin ein Aequivalent Buttersäure abgetrennt werden kann, während kein zweites Aequivalent dieser Säure gebildet wird.

Caïncin wurde in Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt war, geworfen und Natriumamalgam zugefügt. Die Lösung der Säure ging schnell vor sich, die Flüssigkeit war bräunlich gefärbt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abgegossen, von einigen grauen Flocken abfiltrirt und mit Schwefelsäure versetzt, die mit sehr viel Wasser verdünnt war. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und zwischen Leinwand und Löschpapier gepresst wurde. Es blieb eine blendend weisse, seidenglänzende Masse zurück, die bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigte.

I. 0,1926 bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,4168 Kohlensäure und 0,1397 Wasser.

II. 0,2225 bei 130° C. im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,4832 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

		Ber.	I.	II.
C_{72}	432	59,18	59,02	59,23
H_{58}	58	7,95	8,06	8,09
O_{30}	240	32,87	32,92	32,68
	730	100,00	100,00	100,00

$$\underbrace{C_{80}H_{64}O_{36}}_{\text{Caïncin}} + H_4 = C_{80}H_{68}O_{36} = H_2O_2 + C_8H_8O_4 + C_{72}H_{58}O_{30}.$$

Durch Lösen dieser Substanz in Alkohol, Versetzen mit rauchender Salzsäure und sechsstündiges Erhitzen im Wasser-

bade unter zeitweiligem Ersatze des verdampfenden Alkohols, wurde der Inhalt des Gefässes zu einer durchsichtigen, glasartigen Gallerte von bräunlicher Farbe. In das Gefäss wurde Wasser gebracht, die Gallerte durch Schütteln darin vertheilt und auf ein Filter gebracht. Es floss eine hellweingelbe Flüssigkeit ab, auf dem Filter blieb eine gelatinöse, braune Substanz. Sie löste sich, als sie nass vom Filter genommen, mit wenig Alkohol und wenig concentrirter Kalilauge vermischt wurde. Dieser braunen Lösung wurde viel Wasser zugesetzt und in einer dem Siedepunkt nahen Temperatur der Weingeist verjagt. Aus der braunen, alkalischen Flüssigkeit setzte sich eine weisse Substanz ab, die auf einem Filter gesammelt, mit Kalilösung gewaschen und noch nass vom Filter genommen und in verdünnte Salzsäure eingetragen wurde. Während das Kali durch die Salzsäure ausgezogen wurde, schied sich die organische Substanz in weissen, käsigen Flocken aus. Sie wurden auf einem Filter mit Wasser gewaschen, noch feucht vom Filter in ein Gefäss gebracht und mit Aether geschüttelt, worin sich unter Abscheidung einiger bräunlicher Flocken alles löste. Die farblose Lösung wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen. Es bleibt ein rein weisser Rückstand, der sich in Alkohol viel weniger löst, als in Aether. Durch Behandeln mit einer unzureichenden Menge Alkohol wurde ein Theil der Substanz gelöst, während ein anderer Theil ungelöst blieb. Durch Abfiltriren der Lösung und Verdunsten im Wasserbade wurde der gelöste Theil gewonnen. Beide Theile wurden analysirt.

I. 0,1976 von dem ungelösten Antheil gaben bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet 0,568 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

II. 0,1899 von dem gelösten Antheil gaben bei 120° C. getrocknet 0,5455 Kohlensäure und 0,1794 Wasser.

		Ber.	I.	II.
C_{36}	216	78,26	78,39	78,34
H_{28}	28	10,15	10,18	10,49
O_4	32	11,59	11,43	11,17
	276	100,00	100,00	100,00

$$C_{72}H_{58}O_{30} + 6HO = C_{36}H_{28}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} + 2(C_{12}H_{12}O_{10}).$$

Die Substanz $C_{36}H_{28}O_4$ unterscheidet sich von dem Caïncetin $= C_{44}H_{34}O_6$ durch ein Aequivalent des Buttersäureradicals, das Letzteres an der Stelle von einem Aequivalent Wasserstoff enthält.

$$C_8H_8O_4 + C_{36}H_{28}O_4 - 2HO = C_{44}H_{34}O_6.$$

Das nascirende Alkali hat aus dem Caïncetin ein Aequivalent Butyryl herausgenommen und ein Aequivalent Wasserstoff ist dafür eingetreten. Aus dem Caïncetin wird somit unter diesen Verhältnissen kein wasserstoffreicherer oder sauerstoffärmerer Körper gebildet. Wie der Vergleich der Zusammensetzung des Caïnein und des durch Natriumamalgam daraus gebildeten Products zeigt, hat eine Entziehung von Sauerstoff durch den nascirenden Wasserstoff stattgefunden. Dieser Sauerstoff muss also dem Kohlehydrat entzogen worden sein, mit dem das Caïncetin in dem Caïncin verbunden ist. Die Untersuchung dieses Products werde ich später nachtragen, es muss dem Mannitan gleich zusammengesetzt sein. Es sind in dem Caïncin offenbar zwei verschiedene Kohlehydrate an das Caïncetin gebunden, wovon das Eine durch den nascirenden Wasserstoff angegriffen wird, das Andere nicht.

Was die Producte unvollkommener Spaltung anbelangt, die früher beschrieben wurden, so lassen sie sich als Gemische von Caïncetin mit der Verbindung von Caïncetin mit einem Aequivalent Zucker ansehen. Sie entsprechen der Formel $C_{100}H_{78}O_{22} = C_{44}H_{34}O_6 + C_{56}H_{44}O_{16}$. Es ist aber $C_{56}H_{44}O_{16} + 2HO = C_{44}H_{34}O_6 + C_{12}H_{12}O_{12}$.

		Ber.	Gef.
C_{100}	600	70,26	70,18
H_{78}	78	9,13	8,95
O_{22}	176	20,61	20,87
	854	100,00	100,00

Was die Entstehung des Caïnein in der Chiococca anbelangt, so erinnere ich daran, dass wie ich und Hlasiwetz gefunden haben, das Caïnein neben Kaffeegerbsäure in der Pflanze vorkommt. Die Kaffeegerbsäure ist nach Hlasiwetz die Verbindung der Kaffeesäure $= C_{18}H_8O_8$ mit einer Zuckerart die dem Mannitan gleich zusammengesetzt ist. Wie in

der Rosskastanie aus $C_{18}H_6O_8$ (Aesculetin) das Aescigenin $C_{24}H_{20}O_4$ entsteht, so muss auch die Kaffeesäure $C_{18}H_8O_8$ als das Material zur Bildung des Caïncigenin $C_{28}H_{24}O_4$ bestimmt werden.

Ich hoffe bald auch über das Saponin Näheres mittheilen zu können.

IV.

Ueber Neurin und Sinkalin.

Von

Prof. A. Claus und **Dr. C. Keesé.**

Das Sinkalin, das von von Babo und Hirschbrunn*) als ein Zersetzungsproduct des Sinapins entdeckt worden ist, stimmt seiner chemischen Zusammensetzung nach mit dem Neurin, dessen Identität mit dem Cholin von Dybkowski**) nachgewiesen wurde und über dessen Constitution die interessanten Untersuchungen Baeyer's***) neuerdings Aufschluss gegeben haben, ziemlich nahe überein. Auf Veranlassung von Babo's haben wir vorläufige Versuche angestellt, um die Beziehungen dieser beiden Basen zu einander näher zu studiren.

Bei der Darstellung des Neurins haben wir zunächst gefunden, dass die von Dybkowski a. a. O. beschriebene Methode keine besonders günstigen Resultate liefert: einmal weil die Trennung des ätherischen Auszugs von der zerkleinerten, mit Wasser angerührten Hirnmasse nur sehr langsam und unvollständig erfolgt, dann aber namentlich, weil bei längerer Berührung der Gehirnsubstanz mit Wasser und Aether eine Verminderung in der Ausbeute an Neurin bewirkt wird. Wir haben es bei weitem vortheilhafter gefunden, ein Gemisch von etwa gleichen Volumina Alkohol und Aether zur Extraction anzuwenden, wobei es möglich ist, schon nach einigen Stunden die klare Lösung von der coagulirten Masse

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 84, 10.

**) Dies. Journ. 100, 151.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 142, 322.

abzuheben. Diesen alkoholisch-ätherischen Auszug versetzen wir direct mit concentrirter Barytlösung und führen die Destillation des Aethers resp. des Alkohols vierundzwanzig Stunden im Wasserbade fort. Nach dieser Methode konnten wir aus 8 Kalbsgehirnen eine grössere Ausbeute an Neurin erhalten, als auf dem Weg, den Dybkowski angiebt, aus 18 derselben erzielt wurde. Die überschüssigen Baryt enthaltende, wässerige Lösung wird mit Kohlensäure gefällt, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt und zur Syrupsconsistenz abgedampft, die eingeengte Masse mit absolutem Alkohol erschöpft. Es gelingt dieses ziemlich leicht und vollständig, ohne dass ein Zusammenballen oder Klumpigwerden, wie es Dybkowski beschreibt, in diesem Falle zu fürchten wäre. Den alkoholischen Auszug, der also das Neurin enthält, versetzt man nach dem Ansäuren mit Salzsäure am besten mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, wodurch ein reichlicher, gelber Niederschlag*) in käsigen Klumpen ausgeschieden wird. Dieser wird von heissem Wasser fast ganz aufgenommen, und beim langsamen Verdunsten des letztern erhält man eine mehr oder weniger deutlich krystallinische Masse, die wesentlich aus drei verschiedenen Substanzen zu bestehen scheint. Bei weitem die beträchtlichste Menge macht jedoch das Platindoppelsalz des Neurins aus, das auch von den beiden andern Verbindungen, von denen die eine in kaltem Wasser sehr leicht, die andere fast gar nicht löslich ist, im Ganzen leicht durch fractionirtes Auflösen getrennt werden kann. Die in kaltem Wasser fast unlösliche Verbindung besteht aus deutlichen Oktaëdern, löst sich beim anhaltenden Kochen mit vielem Wasser nach und nach auf und scheidet sich beim Erkalten wieder in derselben Krystallform aus. Wir halten sie für Kalium- oder Ammonium-Platinchlorid, können dieses jedoch nicht mit Bestimmtheit behaupten, da es bei der geringen Menge des Materials nicht

*) Dybkowski giebt an, dass durch Zusatz von Aether dieser Niederschlag noch bedeutend vermehrt werden könne; das ist richtig, aber die durch Aether bewirkte Ausscheidung enthält nichts oder nur sehr wenig der Neurinverbindung, so dass man besser thut, den Zusatz von Aether zu unterlassen.

gelang, sie ganz rein zu erhalten, so dass beim Verbrennen auf Platinblech stets Verkohlung wahrzunehmen war, wahrscheinlich von anhängender organischer Substanz herrührend.

Das Neurinplatinchlorid ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, wird aber von warmem Wasser schnell gelöst und kann je nach Umständen aus dieser Lösung in sehr verschiedenen Formen erhalten werden. Lässt man eine heiss gesättigte Lösung erkalten, so scheiden sich zuerst kleine Nädelchen ab, nach einiger Zeit beim Verdunsten über Schwefelsäure folgen dann dickere säulenförmige Krystalle und zuletzt beim Eintrocknen erhält man eine Masse ganz in einander geschobener Krystalle, die, wie schon Liebreich bemerkt hat, den Formen des salpetersauren Harnstoffs ausserordentlich ähnlich erscheinen. Als besonders charakteristisch ist zu erwähnen, dass wenn man der wässerigen Lösung eine geringe Menge freien Platinchlorids zusetzt, die Krystallform eine andere wird, nämlich rhombische Prismen entstehen. Dieser Umstand scheint um so wichtiger zu sein, als nach den Angaben von Babo's und Hirschbrunn's die letztere Krystallform für das Platindoppelsalz des Sinkalins charakteristisch ist. In der That stellte uns Prof. von Babo von ihm bei der erwähnten Untersuchung des Sinapins dargestelltes Sinkalinplatinchlorid für eine Vergleichung zur Verfügung das in prachtvoll ausgebildeten rhombischen Tafeln krystallisirt war, und nach seiner Mittheilung hatten sich stets so deutlich ausgeprägte Krystalle abgeschieden, so oft auch die kleinsten Mengen der Lösung dieses Platinsalzes eintrockneten. Beim Umkrystallisiren aus Wasser gelang es uns aber nicht wieder, diese Formen von Neuem zu erhalten, sondern in ganz der nämlichen Form, wie oben für die Neurinverbindung angegeben ist, fand die Ausscheidung statt. Die Untersuchung des Sinkalins von von Babo und Hirschbrunn ist zur Winterszeit gemacht worden, und es ist immerhin denkbar, dass die verschiedene Form durch die verschiedene Temperatur bedingt ist; aber eben so gut denkbar ist es auch, dass sich das Sinkalinplatinchlorid während der langen Zeit der Aufbewahrung verändert haben könnte. Die Krystalle des Neurinplatinchlorids, wie sie bei Gegenwart von über-

schüssigem Platinchlorid erhalten werden können, stimmen mit denen des Sinkalinsalzes, die wir von von Babo erhalten hatten, vollkommen überein. Winkelmessungen, die wir, wenn auch nicht mit Anwendung der feinsten Mittel vornahmen, liessen an beiden Arten der rhombischen Täfelchen ganz regelmässig die Abwechslung von Winkeln von 118° und 122° erkennen.

Die Goldchloriddoppelsalze beider Basen, die neben einander dargestellt und mit einander verglichen wurden, erscheinen vollkommen identisch; sie krystallisiren beide aus heissem Wasser beim Erkalten in prachtvollen gelben Nadeln, zwischen denen sich später beim langsamen Verdunsten der Lösung breitere, in die Form von Blättchen übergehende Krystalle ansetzen.

Beim Erhitzen der verschiedenen Salze beider Basen treten ebenfalls vollständig die nämlichen Erscheinungen auf, namentlich der sich entwickelnde bekannte Geruch nach Trimethylamin ist charakteristisch.

Nach alle diesem muss es mehr als wahrscheinlich erscheinen, dass auch mit dem Sinkalin das Neurin und das Cholin identisch sind. Man ist im hiesigen Laboratorium eben damit beschäftigt, grössere Mengen von Sinkalin darzustellen, um in ähnlicher Weise, wie es Baeyer für das Neurin gelehrt hat, auch für diese Base die chemischen Zersetzungen näher zu studiren.

Universitätslaboratorium, Freiburg i/B., Juli 1867.

V.

Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid.

Tetra- und Penta-Chlorbenzol.

Als R. Otto und H. Ostrop Chlor auf Sulfobenzid einwirken liesen, konnten sie keine der von Gericke beschriebenen Verbindungen (dies. Journ. **70**, 424) erhalten, vielmehr war die Zersetzung je nach Temperatur und Licht eine verschiedene (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 93).

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt in zerstreutem Licht weder trocknes noch feuchtes Chlor auf Sulfobenzid, aber nahe beim Schmelzpunkt (120—130° C.) wird trocknes Chlor absorbirt und es destillirt ein gelbes Oel über, welches durch Destillation in zwei Producte zerlegt werden kann: das bei 134—136° übergehende Monochlorbenzol, C_6H_5Cl und das bei 230—250° übergehende Sulfobenzolchlorür, welches sofort mit weingeistigem Kali zersetzt und dadurch in sulfobenzolsaures Kali verwandelt wurde $C_6H_5KSO_3$. Darnach zerfiel also das Sulfobenzid durch Chlor so: $(C_6H_5)_2SO_2 + 2Cl = C_6H_5Cl + C_6H_5ClSO_2$.

Wurde Sulfobenzid in directem Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor behandelt, so zerfloss es allmählich zu einer gelblichen dicken Flüssigkeit und zugleich setzten sich im Hals und Bauch der Retorte viel wasserhelle Krystalle ab. Die ölige Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol löslich war, setzte allmählich noch mehr von den Krystallen ab. Sie war ein Gemenge verschiedener Substitutionsproducte des Benzols, fast der ganze Schwefel- und Sauerstoffgehalt war unter der Gestalt von Chlorsulfuryl ausgetreten, was auch directe Versuche lehrten, und so konnte eine Analyse des Oels zu keiner bestimmten Formel führen.

Die Krystalle hatten die Zusammensetzung $C_6H_5Cl_7$, lösten sich nicht in Wasser, fast nicht in Aether, dagegen in viel heissem Alkohol und schossen daraus in harten glasglänzenden quadratischen Prismen an. Sie schmelzen bei 255—257° C., sublimiren unzersetzt und riechen wie Terpenthin.

Wird das oben erwähnte Oel mit weingeistigem Kali behandelt, so scheidet sich unter starker Erhitzung ein Niederschlag aus, der neben Chlorkalium Pentachlorbenzol enthält. Das Filtrat davon giebt bei Zusatz von Wasser ein Oel, welches gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt bei 120° C. zu sieden beginnt. Bis 140° geht ungefähr $^1/_3$ über, zwischen 250—260° die grösste Menge und in der Retorte bleibt ein brauner krystallinisch erstarrender Rückstand.

Das zwischen 250—260° Uebergehende erstarrt in der

Vorlage zu einem weissen Krystallbrei, welcher mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, mehrere Linien lange Prismen von *Tetrachlorbenzol*, $C_6H_2Cl_4$, liefert. Sie schmelzen bei 33° C., lösen sich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser und riechen wie Blüthen der *Rosa canina*.

Das *Pentachlorbenzol* entzieht man dem Chlorkalium durch heissen absoluten Alkohol. Es kann auch noch aus dem braunen Retortenrückstand gewonnen werden. Die langen feinen Nadeln, welche aus der heissen alkoholischen Lösung sich aussondern, sind geruchlos, seideglänzend, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, schmelzen bei etwa 215—220° und haben die Zusammensetzung C_6HCl_5. Aus der Mutterlauge derselben krystallisirte noch ziemlich viel einer Verbindung derselben Zusammensetzung, aber mit dem Schmelzpunkt 79—85° C.

In welcher Beziehung diese beiden Chlorsubstitute zu denen von Jungfleisch (dies. Journ. 98, 294) stehen, welcher für das Tetrachlorbenzol den Schmelzpunkt 139° und für das Pentachlorbenzol 69° angiebt, lassen die Vff. dahin gestellt.

VI.

Einige neue bis jetzt nicht gekannte Eigenschaften des reinen Naphthalins.

Von

Dr. H. Vohl in Cöln.

Mit einer Arbeit über das Naphthalin beschäftigt, welche die Darstellung und Reinigung desselben im Grossen bezweckte, erhielt ich bedeutende Mengen chemisch reines Naphthalin, wodurch ein gründliches Studium der Eigenschaften dieses interessanten Körpers ermöglicht wurde.

Das Naphthalin war durch Behandeln mit Säuren und Alkalien und 3 bis 4 Rectificationen gereinigt, durch die Elementaranalyse die Reinheit nachgewiesen worden.

Die gereinigte Snbstanz wurde in *Stangenform wie der Schwefel* gebracht, wovon eine jede circa $^3/_4$ Pfund wog. Es

ist diese Form die bequemste und handlichste für das Naphthalin im Handel.

Diese Naphthalinstangen sind *farblos alabasterartig.*

Die Zerklüftungen und Krystallvegetationen durchziehen die Stangen *spiralförmig.*

In der warmen Hand *zerspringen* dieselben häufig durch die ungleichartige Ausdehnung gerade wie der Schwefel.

Das spec. Gew. des reinen Naphthalins ist bei + 15° R. = 1,15173.

Wird eine solche Naphthalinstange mit Seide gerieben, so wird sie *stark negativ elektrisch.*

Der Schmelzpunkt liegt genau bei 79,25° C.; sein Siedepunkt zwischen 217 und 218° C.

Das geschmolzene Naphthalin *absorbirt eine grosse Menge atmosphärische Luft*, welche es beim Erkalten kurz vor dem Erstarren unter *Aufbrausen wieder* abgiebt. Ist die geschmolzene Naphthalinmasse etwas bedeutend, beträgt sie mehrere Pfunde, so ist die Gasentwicklung vor dem Erstarren so stark, dass die Masse ins Sieden zu gerathen scheint. Diese Eigenschaft des geschmolzenen Naphthalins ist die Ursache, dass die Naphthalinstangen häufig grosse Blasenräume enthalten und dass das spec. Gew. von vielen Beobachtern zu niedrig gefunden wurde (z. B. zu niedrig von Ure 1,048; Reichenbach giebt das spec. Gew. = 1,153 bei 18° C. demnach zu hoch an).

Das von dem geschmolzenen Naphthalin absorbirte Gas ergab sich sehr sauerstoffreich. Es enthielt fast 50 p.C. davon.

Geschmolzenes Naphthalin besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen. *Schwefel, Phosphor, Schwefelarsen, Schwefelzinn und Schwefelantimon* werden von siedendem Naphthalin mit Leichtigkeit gelöst und zum grössten Theil beim Erkalten wieder krystallinisch ausgeschieden.

Selbst *Indigo und Schwefelelayl* ($C_4H_4S_2$) werden gelöst und beim Erkalten krystallinisch erhalten.

Wird *Indigo* in siedendem Naphthalin gelöst und nach dem Erkalten die Masse mit Alkohol oder Canadol ausgezogen, so erhält man reinen Indigo in feinen *kupferrothen Nadeln* als Rückstand.

Jod wird ebenfalls gelöst und zum grössten Theil wieder unverändert beim Erkalten abgeschieden.

Bringt man *Quecksilberjodid* zu geschmolzenem Naphthalin, so löst sich dasselbe mit grosser Leichtigkeit und bildet eine goldgelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten vor dem Erstarren *schöne diamantglänzende gelbe Schuppen und Nadeln* ausscheidet, welche nach kurzer Zeit sich in *rothes krystallinisches* Jodid verwandeln.

Noch leichter wird *Quecksilberchlorid* von siedendem Naphthalin gelöst und beim Erkalten in schönen *concentrisch gruppirten Nadeln* wieder ausgeschieden. *Cyanquecksilber* ist ein wenig löslich, ebenso *Jod-* und *Chlorblei.*

Glasige wie auch krystallinische *arsenige Säure* ist in siedendem Naphthalin ziemlich leicht löslich und scheidet sich vor dem Erstarren *in diamantglänzenden Oktaëdern* wieder ab.

Bernstein-, Benzoë- und wasserfreie Oxalsäure lösen sich in geschmolzenem Naphthalin mit grosser Leichtigkeit auf resp. verbinden sich mit demselben *zu schönen aus Alkohol krystallisirbaren Verbindungen.* Ebenso scheint *Palmitin* und wasserfreie Borsäure eine Verbindung mit Naphthalin einzugehen. Beide sind wenigstens in geschmolzenem Naphthalin löslich.

Selbstverständlich sind diese Angaben nur *vorläufige Notizen* und behalte ich mir das Weitere über diesen Gegenstand vor.

Reaction auf Naphthalin.

Von Demselben.

Wird Naphthalin mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure zusammengebracht, die Mischung mit vielem Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag mit Wasser und schliesslich mit verdünntem Weingeist (1 Th. Weingeist von 90 p.C. mit 3 Th. Wasser) gewaschen und der bleibende Rückstand auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Kalilauge und Schwefelkalium (Schwefelleber) zusammengebracht und nun im Sand- oder Wasserbade zur Trockne verdampft, so er-

hält man, wenn man mit Weingeist den Rückstand übergiesst, eine prächtig *roth violette Tinctur*. Diese Reaction ist äusserst empfindlich.

VII.

Darstellung des Kupferhypersulfidammonium.

Von

Dr. H. Vohl in Cöln.

Diese interessante Verbindung wurde im Jahre 1863 von Dr. Herm. Peltzer aus Cöln entdeckt und in meinem Laboratorium untersucht. Er stellte es zuerst aus dem unterschwefligsauren Kupferoxyduloxyd-Natron-Ammoniak durch Behandeln mit mehrfach Schwefelammonium und nachher auch durch directes Mischen von ammoniakalischen Kupfersalzen mit mehrfach Schwefelammonium dar. (A. Geseher, stud. pharm., hat dieselben Körper im Universitätslaboratorium zu Halle dargestellt, siehe Märzheft der Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, in seiner Abhandlung jedoch die Peltzer'sche Arbeit nicht erwähnt.)

Man kann dieses schöne Salz sehr leicht darstellen, wenn man *Kupferchlorür* bei Luftabschluss in Salmiaklösung auflöst, die Lösung nun vorsichtig in nicht zu verdünntes mehrfach Schwefelammonium, welches mit einer Schicht gereinigten Petroleums bedeckt, unter Umrühren einfliessen lässt, bis der gebildete Niederschlag nicht mehr verschwindet.

Enthält das Kupferchlorür kein Chlorid, so entsteht kein schwarzer Niederschlag.

Nach ganz kurzer Zeit erfüllt sich die rothbraune Flüssigkeit mit den Krystallen dieses prächtigen fast zinnoberrothen Doppelsalzes.

Statt Kupferchlorür kann man auch eine farblose Mischung von Kupferchlorid mit unterschwefligsaurem Natron oder eine ammoniakalische Lösung von schwefligsaurem Kupferoxydul-Ammoniak anwenden.

Es ist unerlässlich, die Bildungsflüssigkeit mit einer schützenden Schicht von gereinigtem Petroleum zu versehen.

Sollte sich Schwefel ausscheiden, so giebt man nur einfach Schwefelammonium hinzu.

Das zur Bereitung benöthigte mehrfach Schwefelammonium kann durch Destillation von Natron- oder Kalischwefelleber mit der äquivalenten Menge Chloramnonium und Auffangen des Destillats in gut gekühlten, mit etwas Wasser gefüllten Vorlagen bereitet werden.

Cöln, im August 1867.

VIII.

Verfahren zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure.

Von

Dr. Clemens Winkler.

Wenn man, um Jodwasserstoffsäure zu erhalten, Hydrothion auf in Wasser vertheiltes Jod einwirken lässt, so sind bekanntlich Verluste unvermeidlich, weil der sich dabei ausscheidende Schwefel einen Theil des Jods umhüllt und der Einwirkung des Gases unzugänglich macht. Andrerseits ist aber auch ein unverhältnissmässig grosser Aufwand an Schwefelwasserstoff erforderlich, welchen zu zersetzen, das sich nur langsam in der Flüssigkeit lösende Jod nicht Zeit findet und der somit unbenutzt entweichen muss.

Die Beseitigung dieser Mängel lässt sich auf folgende Weise erreichen:

Man löst zunächst das zur Ueberführung in Jodwasserstoffsäure bestimmte Jod in *frisch destillirtem*, säurefreien Schwefelkohlenstoff, welcher, unter tiefster Violettfärbung, ein ausserordentlich grosses Quantum davon aufzunehmen im Stande ist. Bestimmte Mengenverhältnisse einzuhalten, ist für diesen Fall nicht nothwendig, nur wurde es, aus später anzuführendem Grunde, für zweckmässig befunden, diese Jodlösung von mittlerer Concentration anzufertigen, also den Schwefelkohlenstoffzusatz nicht auf das äusserste Minimum zu beschränken.

Je nachdem man nun die Jodwasserstoffsäure von geringerem oder grösserem Gehalte darstellen will, fügt man

jetzt mehr oder weniger Wasser zur genannten Jodlösung. Diese giebt an jenes kein Jod ab und man erhält zwei scharf abgegrenzte Flüssigkeitsschichten: unten die undurchsichtige, ölige Jodlösung und darüber helles, farbloses Wasser.

Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch diese Flüssigkeit nimmt man zweckmässig in einem hohen cylindrischen Gefässe vor, bis auf dessen Boden ein Gaszuführungsrohr reicht. Dieses taucht dann in den tiefer gelagerten Schwefelkohlenstoff, welcher das Jod gelöst enthält, ein und innerhalb dieser Schicht findet auch die Reaction statt. Da diese von Wärmeentwicklung begleitet ist, so wird, namentlich wenn man in grösserem Maassstabe arbeitet, äusserliche Abkühlung des Gefässes nothwendig.

In dem Maasse, als das Hydrothiongas zuströmt, bildet sich nun Jodwasserstoff, welcher von der überstehenden Wassersäule vollkommen absorbirt wird. Der dabei frei werdende Schwefel scheidet sich nicht in festem Zustande aus, sondern er *löst* sich im Schwefelkohlenstoff, vorausgesetzt, dass dieser in zulänglicher Menge vorhanden ist. Deshalb eben ist es, wie oben ausgesprochen wurde, vortheilhaft, denselben in mässigem Ueberschuss anzuwenden.

Allmählich wird die anfangs undurchsichtige, violette Jodlösung heller und zuletzt erscheint sie klar und von gelber Farbe. Sobald dieser Punkt eingetreten, ist die Umsetzung vollendet und man findet nun im Gefässe eine schwerere, ölige Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und darüber die gebildete, wässrige Jodwasserstoffsäure. Die Trennung beider Flüssigkeiten kann entweder mittelst Heber oder durch ein Papierfilter geschehen, welches nur die Jodwasserstoffsäure, nicht aber die Schwefellösung durchlässt. Aus letzterer gewinnt man durch Destillation den Schwefelkohlenstoff zurück und behält den Schwefel im Rückstande; die Jodwasserstoffsäure erhitzt man in einer Retorte kurze Zeit hindurch zum Sieden, um sie vom anhaftenden Schwefelwasserstoff zu befreien und giebt das geringe dabei entstehende Destillat, welches schwach jodhaltig ist, einer späteren Bereitung bei.

Das ausgebrachte Product ist vollkommen rein und kann zur Darstellung sämmtlicher Jodverbindungen benutzt werden.

Bei Anwendung des in solcher Weise modificirten Verfahrens findet, auch bei raschem Gange, kein Verlust an Schwefelwasserstoff statt und ebensowenig kann sich, da Alles flüssig bleibt, ein Theil des Jods der Einwirkung des Gases entziehen.

Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure ist diese Methode minder gut anwendbar, weil man, auch bei behutsam geleiteter Gasentwicklung, nicht im Stande ist, die Bildung von Bromschwefel vollkommen zu umgehen.

IX.

Mineralogische Mittheilungen.

Von

Dr. K. Haushofer.

1) Ueber den Malakolith von Gefrees.

Dieses Mineral findet sich bei Gefrees, Hof und an anderen Orten des Fichtelgebirges in ziemlich umfangreichen Nestern den krystallinischen Schiefern und Diabasen jener Gegend eingelagert. Es bildet unrein gelblichweisse bis grünlichgraue, krystallinisch individualisirte Aggregate, welche sich durch ihre vollkommene Spaltbarkeit nach dem orthodiagonalen und klinodiagonalen Hauptschnitt und das Auftreten der schiefen Endfläche (OP) auszeichnen; letztere erscheint als Zusammensetzungsfläche vieler dünnblättriger Individuen so häufig, dass dadurch der Anschein einer basischen Spaltbarkeit hervorgebracht wird. Die Spaltbarkeit nach den Prismenflächen ∞P tritt nur sehr undeutlich auf. In seinen übrigen Eigenschaften schliesst sich dieser Malakolith den schwedischen und norwegischen Vorkommnissen von Sala, Tunaberg, Arendal etc. vollkommen an. An den Kanten wenig durchscheinend; geringer Glasglanz, auf der basischen Fläche ins Perlglänzende; Härte = 5,5 (Mohs); spec. Gew. = 3,291; 3,265; 3,300; im Mittel 3,285. Schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht (= 3,5 nach der Kobell'schen Scala) zu weissem, trüben Glase; von Salzsäure wenig angegriffen,

von syrupdicker Phosphorsäure leicht zu klarer Flüssigkeit löslich, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit Kieselsäure in Flocken sich abscheidet.

Zur Analyse wurden zwei Gramm feinen Pulvers mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, die Kieselsäure durch Abdampfen abgeschieden, Eisenoxyd und Thonerde durch kohlensauren Baryt gefällt und durch Kalilauge getrennt; das Filtrat wurde durch Schwefelsäure von der Baryterde befreit, mit chlorsaurem Kali und Chlorgas oxydirt und das Manganoxyd durch Ammoniak gefällt; in dem Filtrat wurde die Kalkerde wie gewöhnlich durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Natron bestimmt. Die Resultate der Wägung ergaben in 100 Th.:

54,00	$\ddot{S}i$
15,31	$\dot{M}g$
25,46	$\dot{C}a$
0,27	$\dot{M}n$
4,20	$\ddot{F}e$
0,62	$\ddot{A}l$
99,84	

Es wurde endlich ein Versuch gemacht, durch Titrirung der phosphorsauren Lösung mit Chamäleon den Eisenoxydulgehalt zu bestimmen. Eine Lösung von 0,9 Grm. des Mineralpulvers in Phosphorsäure, mit Wasser genügend verdünnt, entfärbte 1,00 C.C. einer Chamäleonlösung, von welcher 9,40 C.C. 0,1 Grm. Eisen oder 0,01285 $\dot{F}e$ entsprachen. Daraus ergäbe sich ein Eisenoxydulgehalt von 1,52 p.C. Ich überzeugte mich jedoch durch folgende einschlägige Versuche, dass auf diesem Wege der Gehalt an Eisenoxydul zu niedrig gefunden wird, weil die Lösung in Phosphorsäure stets von einer Oxydation eines Theiles des Eisenoxyduls begleitet ist.

1) 0,05 Grm. reiner Eisendraht in Salzsäure unter einer Kohlensäureatmosphäre gelöst, entfärbte in vielen wiederholten Versuchen 4,70 C.C. der Chamäleonlösung.

2) Derselbe in gleicher Menge in Phosphorsäure unter Luftzutritt gelöst, verbrauchte 3,70, bei einem zweiten Versuch 3,68, bei einem dritten 3,75 C.C.

3) In Phosphorsäure unter Luftabschluss durch Paraffin 3,70 C.C.

4) 0,1 Grm. Siderit in Salzsäure gelöst, entfärbten 3,40, in einem anderen Falle 3,45, in einem dritten 3,53 C.C.

5) 0,1 Grm. Siderit in Phosphorsäure unter Luftzutritt gelöst, entfärbten

2,0 C.C.
2,0 „
1,8 „
2,0 „

der Probeflüssigkeit.

6) 0,1 Grm. Siderit in Phosphorsäure unter Luftabschluss wie 3) gelöst, entfärbte 2,0 C.C.

Es geht daraus hervor, dass eine genaue Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens in dieser Weise leider nicht möglich ist; ferner dass die Oxydation des Eisenoxyduls bei der Lösung in Phosphorsäure nicht durch den Sauerstoff der Luft, sondern durch den des Wassers in der Phosphorsäure (gleichzeitig findet eine Wasserstoffentwicklung statt) bewirkt wird, wie der Vergleich zwischen 2) und 3) zeigt.

Für den vorliegenden Fall ergiebt sich aus den angestellten Versuchen, dass nicht viel fehlen wird, wenn man den ganzen Eisengehalt des Malakolith als Oxydul annimmt. Die geringe Menge Thonerde kann man entweder, wie manche thun, zur Kieselsäure rechnen, oder, was der Wirklichkeit vielleicht näher kommt, aus der Beimengung eines thonerdehaltigen Silicates ableiten.

54,00	$\ddot{Si}$	mit 28,79	Sauerstoff	4
25,16	$\dot{Ca}$	„ 7,27	„	2
15,31	$\dot{Mg}$	„ 6,12	„	
0,27	$\dot{Mn}$	„ 0,06	„	
3,78	$\dot{Fe}$	„ 0,84	„	
0,62	$\ddot{Al}$	„ 0,29	„	
99,65				

Dieser Malakolith entspricht damit der allgemeinen Pyroxenformel $\dot{R}_3\ddot{Si}_2$ (oder $\dot{R}\ddot{Si}$) ziemlich genau und kommt mit den von H. Rose analysirten Varietäten von Sala und Orijerfvi nahe überein.

2) Glaukonit von Havre.

Folgendes sind die Resultate der Analyse eines Glaukonitmergels aus dem Cenomanien von Le Hâvre (mit *Nautilus radiatus*), welche ich hier zum Anschluss an die in diesem Journal mitgetheilten Glaukonitanalysen beifüge. Das ganze Gestein enthielt 48—49 p.C. $\dot{C}a\ddot{C}$ mit Spuren von $\dot{M}g\ddot{C}$ und $\dot{F}e\ddot{C}$, 3—4 p.C. Quarz und Thon und 47 p.C. Glaukonit, dessen Zusammensetzung mit

50,62	$\ddot{S}i$
21,03	$\ddot{F}e$
3,80	$\ddot{A}l$
6,02	$\dot{F}e$
7,14	$\dot{K}$
9,14	$\dot{H}$
0,54	$\dot{C}a\ddot{C}$
0,57	$\dot{M}g\ddot{C}$
99,86	

sich den bekannten nähert. Berthier giebt eine Analyse dieses Glaukonits mit 52 $\ddot{S}i$, 7 $\ddot{A}l$, 23 $\ddot{F}e$, 6 $\dot{M}g$, 7,5 $\dot{K}$ und 4 $\dot{H}$.

X.

Ueber Berlinerblau.

Von

Franz Reindel in Kempten.

Bei der Zersetzung zwischen gelbem Blutlaugensalz und Eisenchlorid oder Eisenoxydsalzen wird der Vorgang gewöhnlich auf folgende Weise gegeben:

$$3(2KCy\,.\,FeCy) + 2Fe_2Cl_3 = 3FeCy\,.\,2Fe_2Cy_3 + 6KCl \text{ oder}$$
$$3(K_2FeCy_3) + 2Fe_2Cl_3 = Fe_4\,.\,3FeCy_3 + 6KCl.$$

Dass dem Pariserblau gerade der Typus R_4, nicht aber auch der R_3 zu Grunde liegen soll, habe ich nie recht einsehen können. Man muss sagen, dass alle Gleichungen, welche für die Umsetzung zwischen Kaliumeisencyanür und Eisenoxydsalzen aufgestellt worden sind, mehr oder weniger gezwungen erscheinen.

Seit einer Reihe von Jahren beschäftige ich mich mit gelben und rothen Blutlaugensalzen, ich schrieb sie immer in Form von Doppelcyanüren oder Doppelcyaniden, obwohl ich längst von der Existenz des Liebig'schen Ferrocyans überzeugt war. Aber ich muss gestehen, Gleichungen, welche dadurch gebildet wurden, dass man die eine Hälfte derselben mit einem d bezeichnete, dass man Cfdy statt Cfy schrieb, konnten mir nicht behagen. Ebensowenig vermochte ich die chemischen Bilder Gerhardt's genügend finden, in denen fe auftreten muss, wenn Fe seine Dienste versagt. Einigermaassen entsprechende Formeln über die Umsetzungen der Ferrocyanverbindungen konnte ich mir erst verschaffen, als ich mit anderen Chemikern annahm, es existire nur das einzige Ferrocyanradical $Fe_2Cy_6 = Cfy$, welches unter gewöhnlichen Umständen 4 Aeq. der Metalle zu binden vermag, und nur *zwangsweise* so zu sagen, sich mit 3 Aeq. derselben vereinigt. Dieser Fall tritt beispielsweise ein:

a) in Gegenwart von freiem Chlor (oder Br);
b) in Gegenwart von Ozon;
c) in Gegenwart von mobilem Cl, z. B. dem von R_2Cl_3;
d) in Gegenwart von mobilem O, z. B. dem von $R_2O_3,3SO_3$.

Das Ferrocyanmetall behauptet den Typus R_4Cfy in Gegenwart von J oder S; das Cfy ist sogar im Stande, die salzartigen Verbindungen dieser Elemente zu zerlegen, wenn es nur mit 3 Aeq. Metall verbunden ist:

$$Cu_3Cfy + 4KJ = K_4Cfy + 3CuJ + J \text{ oder}$$

$$K_3Cfy + NaS = \left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy + S.$$

Nimmt man an, das unter c) oder d) Angeführte sei richtig, so muss bei der Behandlung von 1 Aeq. K_4Cfy und 1 Aeq. Fe_2Cl_3 die Umgestaltung in den Typus R_3 und zwar in folgender Weise stattfinden:

$$K_4Cfy\,^{*}) + Fe_2Cl_3 = \left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy + 3KCl.$$

*) Die *Ferrid*cyanverbindungen bezeichne ich in Zukunft als *Ferrocyanide* und die *Ferro*cyanverbindungen als *Ferrocyanüre.*

Es wurden abgewogen 32,276 Grm. von chemisch reinem, 3mal umkrystallisirten Kaliumferrocyanür, dann 4,284 Claviersaitendraht und dieser in Fe_2Cl_3 übergeführt. Die betreffenden Gewichtsmengen verhalten sich genau wie $K_4Cfy,6HO$: 2Fe. Die wässrigen Lösungen des gelben Blutlaugensalzes und des Eisenchlorids wurden mit einander gemischt und dann Alkohol zugesetzt. Auf diese Weise konnte wasserhell filtrirt werden; im Filtrate verursachten K_4Cfy sowie Fe_2Cl_3 oder FeCl nicht die mindeste Veränderung. 4,284 Eisen in Form von Fe_2Cl_3 hatten also 32,276 von $K_4Cfy.6HO$ vollständig zerlegt. Dass ich diess ohne Weiteres ausspreche, trotzdem ein weingeistiges Filtrat vorlag, wird man nicht mehr beanstanden, wenn ich erwähne, dass mit verdünntem Alkohol manipulirt wurde, und in diesem K_4Cfy und K_3Cfy so weit löslich sind, um ganz deutliche Reactionen zu geben.

Der ausgeschiedene blaue Körper wurde mit verdünntem Weingeist vollständig ausgewaschen und dann bei 110° getrocknet. Es resultirten 22,7 Grm. statt 23,4, also fast genau so viel als die Theorie verlangt. Die Bestimmung des Eisens durch Eintragen in schmelzenden Salpeter, eine Methode, welche immer 1—2 p.C. zu wenig liefert, ergab 34,8 Eisen anstatt 36,4. Die wässrige, prachtvoll blau gefärbte Lösung verhält sich folgendermaassen:

1) Eine noch so grosse Menge von Fe_2Cl_3 verursacht scheinbar keine Veränderung.

2) Mit K_4Cfy tritt Entfärbung ein*), es scheidet sich grünlichweisses Kaliumeisenferrocyanür aus und in der Lösung lässt sich K_3Cfy nachweisen:

$$\left.\begin{matrix} K \\ Fe_2 \end{matrix}\right\} Cfy + K_4Cfy = K_3Cfy + \left.\begin{matrix} K_2 \\ Fe_2 \end{matrix}\right\} Cfy.$$

3) Durch NH_3, durch NaO,CO_2, ja sogar durch $NaO,2CO_2$ wird die blaue Flüssigkeit, unter Ausscheidung von Eisenoxyd und unter Bildung eines entsprechenden Ferrocyanürs zerlegt. Das ist weder möglich, wenn dem Körper Fe_3, noch

*) Erst jetzt ist mir vollkommen klar, warum ein blauer Niederschlag mit geringen Mengen von Eisenoxydsalzen und Ueberschuss von K_4Cfy erst „nach längerem Stehen" sich bildet.

dann, wenn ihm Fe_4 zu Grunde liegt, denn es müsste sonst entweder Fe_2O_3,FeO oder 4FeO gebildet werden:

$$\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy + 3NH_4O = \left.\begin{matrix}K\\3NH_4\end{matrix}\right\}Cfy + Fe_2O_3.$$

4) Behandelt man die blaue Lösung mit Eisenvitriol oder FeCl, so entsteht sogleich der Niederschlag von Turnbulls Blau Fe_3Cfy, welches in noch so viel Wasser nicht gelöst werden kann. Es scheidet sich jetzt bei der Behandlung mit Ammoniak nicht mehr Fe_2O_3, sondern Eisenoxyduloxyd ab.

$$\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy + FeCl = Fe_3Cfy + KCl;$$

$$Fe_3Cfy + 4NH_4O = 4NH_4.Cfy + Fe_2O_3,FeO.$$

5) Durch Kupfervitriol, Höllenstein oder überhaupt durch eine Metalllösung, welche auf den Typus R_3 chemisch wirkt, werden sogleich Fe_3Cfy und das entsprechende Ferrocyanid niedergeschlagen.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass eine vollständige Fällung mit gelbem Blutlaugensalz am leichtesten dann geschehen kann, wenn man auf K_4Cfy nicht xFe_2Cl_3, sondern Fe_2Cl_3 und FeCl zugleich anwendet:

$$K_4Cfy + Fe_2Cl_3,FeCl = 4KCl + Fe_3Cfy.$$

Dieser Process geht ganz entschieden vor sich bei der Bereitung des sogenannten Berliner- oder Pariserblau. Ich habe mir die Mühe gegeben, verschiedene Recepte zur Herstellung der zum Fällen nothwendigen Eisenoxydsalze nachzurechnen, und dabei gefunden, dass in der Praxis meist Eisenoxyduloxydsalze mit dem K_4Cfy zusammengebracht werden. Herrscht aber das Eisenoxyd vor, so muss auch um so reichlicher die Verbindung $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ auftreten. Ohne noch völlige Klarheit von der Wirkungsweise des Kaliumferrocyanürs auf überschüssiges Eisenoxydsalz zu haben, glaube ich nicht zu irren, wenn ich die Behauptung aufstelle: *das sogenannte Pariserblau ist nichts anderes als ein Gemenge von* Fe_3Cfy *und* $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$. Je mehr von der letztern Verbindung vorhanden ist, desto mehr geht die Farbe des Berlinerblaus

ins Violette. Der wechselnde, und bis jetzt immer noch räthselhafte Kaliumgehalt wäre dadurch erklärt.

Der Körper $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$, welchen ich als *Kaliumdieisenferrocyanid* bezeichne, ist von prachtvoll blauvioletter Farbe und unzweifelhaft übereinstimmend mit dem von Williamson aus $\left.\begin{matrix}K_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ und verdünnter Salpetersäure erhaltenem sogenannten Ferrocyaneisenkalium Gerhardt's. Weder in physikalischer noch in chemischer Beziehung lässt sich eine Verschiedenheit erkennen. — Trägt man $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ in geschmolzenen chemisch reinen Natronsalpeter, so kann in der durch Wasser erhaltenen Lösung mit alkoholischem Platinchlorid ein reichlicher gelber Niederschlag erhalten werden, welcher seinem Aussehen und seiner mikroskopischen Beschaffenheit nach (herrliche dihexagonale Pyramiden*)) als $KCl.PtCl_2$ sich charakterisirt. Wie sich das Kaliumdieisenferrocyanid beim längeren Sieden der wässrigen Auflösung verhält, muss ich erst noch untersuchen; eine vor 2 Monaten kalt bereitete Lösung steht noch unverändert vor mir. Eine Zersetzung in K_3Cfy und $2Fe_3Cfy$ wäre mir nicht überraschend gewesen.

$\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ eignet sich vortrefflich, um durch die Behandlung mit den Basen RO die Ferrocyanüre $\left.\begin{matrix}K\\R_3\end{matrix}\right\}Cfy$ darzustellen. Meine Bemühungen in der nachfolgenden Arbeit waren daher grossentheils überflüssig; ich theile sie jedoch mit, weil immerhin Bemerkenswerthes gefunden wurde.

*) In Gmelin's Handbuch der Chemie werden Oktaëder (aus „wässriger" Lösung) angegeben.

XI.

Ueber einige Ferrocyanid- und Ferrocyanür-Verbindungen.

Von

Franz Reindel in Kempten.

Behufs Herstellung der Verbindung $\left.\begin{matrix}Na_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy$ hatte ich grössere Quantitäten von Na_3Cfy nothwendig. Um das Chlor, welches selbst bei Anwendung von Eis oder Kältemischungen zu einer theilweisen Zersetzung des Natriumferrocyanürs führt, zu vermeiden, stellte ich mir die Aufgabe Na_3Cfy entweder aus K_3Cfy oder aus irgend einem unlöslichen Salze R_3Cfy auf dem Wege der doppelten Umsetzung zu erhalten. Ich verfolgte vorerst die zuletzt angedeutete Versuchsrichtung und wählte zum Ausgangspunkte Cu_3Cfy, welches ich durch Fällung mit einem sehr grossen Ueberschusse an CuO,SO_3 erhalten hatte. Das einzig Unangenehme bei dieser Darstellungsart besteht in dem langwierigen Auswaschen des leicht krystallisirenden Kaliumkupfersulfats. Es ist jedoch dadurch zu helfen, dass man das Cu_3Cfy von den Krystallen abschlämmt und dann für sich aussüsst.

Nachdem Cu_3Cfy dargestellt war, suchte ich den Typus R_3 festzuhalten. Ich schäme mich durchaus nicht, einzugestehen, dass ich diess durch Behandlung mit einer „nicht hinreichenden Menge“ von RS zu erreichen suchte, und einigermaassen überrascht war, als dabei unter Ausscheidung von S der Typus R_4 resultirte. Die Zersetzung fand unter allen Umständen in folgender Weise statt:

$$Cu_3Cfy + 4NaS = Na_4Cfy + 3CuS + S.$$

Man wird bei Betrachtung dieser Gleichung sagen, das hätte sich voraussehen lassen. Ich will diess zugeben, muss aber doch bemerken, dass es bis jetzt Niemanden eingefallen ist, auf entsprechende, so nahe liegende Weise Doppelferrocyanüre zu gewinnen. Es war nun klar, dass z. B. $\left.\begin{matrix}K_3\\NH_4\end{matrix}\right\}Cfy$

oder $\left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy$ aus Schwefelammonium oder Schwefelnatrium und K_3Cfy, oder auch dadurch erhalten werden mussten, dass man K_3Cfy mit der nöthigen Menge von Ammoniak oder Aetznatron versetzte, und dann HS einleitete:

$$K_3Cfy + NH_3 + HS = \left.\begin{matrix}K_3\\NH_4\end{matrix}\right\}Cfy + S.$$

Handelt es sich nicht um rasche Darstellung des Ammoniumtrikaliumferrocyanürs, so ist auch der HS überflüssig, weil *NH_3 ganz allein* das K_3Cfy im Laufe von mehreren Wochen in $\left.\begin{matrix}K_3\\NH_4\end{matrix}\right\}Cfy$ überführt. — Das $\left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy$ lässt sich sogar mit NaO,CO_2 (statt des Aetznatrons) und HS erhalten; es entsteht dabei zunächst $NaO,2CO_2$. Mikroskopisch ist $\left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy$ von K_4Cfy dadurch verschieden, dass jenes immer in solchen quadratischen Tafeln krystallisirt, deren kurze Seitenkanten abgestumpft sind, was ich bei diesem noch nicht beobachtet habe.

Alle meine Versuche, eine praktisch ausführbare Methode zur Herstellung von Na_3Cfy zu finden, scheiterten nicht blos mit Cu_3Cfy, sondern auch mit anderen Ferrocyaniden. Theoretisch lässt sich die Aufgabe dadurch lösen, dass man Ag_3Cfy mit NaCl oder NaBr oder NaJ zersetzt. Das Letztere ist um so merkwürdiger, als andere Ferrocyanide die Jodmetalle auch in der Kälte schon zersetzen. So giebt:

$$K_3Cfy + NaJ = \left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy + J.$$

Die Wirkungen des Jods auf Ferrocyanüre, von denen Preuss*) erzählt, habe ich dabei nicht entdecken können; auch Gerdy hat schon nachgewiesen, dass K_4Cfy durch Jod keine Veränderung erleidet.

Nun versuchte ich K_3Cfy in Na_3Cfy auf krystallochemischem Wege überzuführen. Ich löste 16 Loth Kalium-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **29**, 323; Gerhardt's organ. Chemie **1**, 372.

ferrocyanid und $12^1/_2$ Loth Natronsalpeter miteinander in heissem Wasser auf und liess krystallisiren. Bei der ersten Krystallisation wurden etwa 6 Loth Kalisalpeter ($= 7^1/_4$ Loth NaO,NO_5) erhalten, und die Mutterlauge gab während des Eindampfens in gelinder Wärme sehr schöne rhombische Oktaëder von dem vermeintlichen Na_3Cfy. Dieser Körper konnte durch immerwährendes Abgiessen der Flüssigkeit leicht abgesondert werden. Die schliessliche Mutterlauge ergab nur noch sehr wenig Kalisalpeter, und ausser dem bewussten Ferrocyanid mehrere Lothe Natronsalpeter. Es wurden also, trotzdem auf 1 Aeq. K_3Cfy 3 Aeq. NaO,NO_5 angewandt worden, nur 2 Aeq. K ausgeschieden, und die neue Verbindung, welche ich als *Kaliumdinatriumferrocyanid* bezeichne, besteht aus $\left.\begin{matrix}K\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy$. Die genaue Krystallbestimmung dieses schön rubinroth und wasserfrei krystallisirenden, in 1,8 Theilen kalten Wassers löslichen Ferrocyanids werde ich nach gefälliger Mittheilung des Herrn Prof. Pfaff später veröffentlichen.

Bei der Gewinnung von $\left.\begin{matrix}K\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy$ erinnerte ich mich an eine Arbeit von Schaller (Jahresber. 1864). Derselbe wollte aus K_3Cfy und $3NH_1O,SO_3$ Ammoniumferrocyanid bereiten, und fand bei genauer Untersuchung, dass er nur $\left.\begin{matrix}K\\2NH_4\end{matrix}\right\}Cfy$ erhalten hatte. Ich bin sehr gespannt, ob bei der Zersetzung des K_3Cfy mit den Leichtmetallnitraten nie mehr als 2K austreten können. So viel ist gewiss, dass $\left.\begin{matrix}K\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy$ durch NaO,NO_5 nicht weiter zerlegt wird. Versetzt man es dagegen mit saurem weinsauren Natron, so scheidet sich Weinstein ab. Damit war der Weg angedeutet, welcher zu Na_3Cfy führen konnte.

Bringt man K_3Cfy unter Vermeidung stärkerer Erwärmung (wobei Blausäure entwickelt würde) mit der nothwendigen Menge von saurem weinsauren Natron zusammen, so erhält man durch Abgiessen von den Weinsteinkrystallen eine Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen, freilich neben

vielem Berlinerblau, feine Nadeln von Na_3Cfy liefert. Verwandelt man durch Zusatz von etwas NaO,CO_2 das vorhandene saure weinsaure Salz in ein neutrales, so wird die Bildung von Berlinerblau fast ganz vermieden; als Rohlauge zur Herstellung der Derivate des Natriumferrocyanids ist die Flüssigkeit unmittelbar zu gebrauchen.

Das Kaliumferrocyanür wird durch 4 Aeq. NaO,NO_5 vollständig zersetzt; das entstandene Na_4Cfy und das KO,NO_5 krystallisiren aber dabei so leicht miteinander, dass eine Trennung rein unmöglich ist. Durch 2 Aeq. saures weinsaures Natron wird K_4Cfy völlig zerlegt und $\left.\begin{matrix}K_2\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy$ gebildet; diesen Körper konnte ich direct aus den entsprechenden Ferrocyanüren nicht erhalten.

XII.

Betrachtungen über die Rolle, die das salpetrigsaure Ammoniak in der Natur spielt.

Von

Dr. A. Froehde.

Auf die Thatsache, dass sich salpetrigsaures Ammoniak in der Luft findet, mag es nun aus der Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen bei den Verbrennungsvorgängen, durch Ozon, durch die Elektricität der Luft entstanden sein oder mag es durch Massenverdunstung hervorgehen, wogegen bekanntlich Einwürfe*) gemacht worden sind, lassen sich, selbst wenn letztere Entstehung nicht richtig ist, folgende wichtige Schlüsse bauen.

Das salpetrigsaure Ammoniak besitzt sehr energische chemische Wirkungen, indem es diese einerseits durch seine Säure, anderseits durch seine Base ausübt, von denen die wichtigsten sind, dass es reducirt und oxydirt, dass es leicht Doppelsalze bildet, dass es mit anderen Salzen Zersetzungen

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**, 21 u. f.

eingeht, so dass Ammoniaksalze entstehen, welche Kalksalze lösen, dass es sich leicht in Wasser und Stickstoff zerlegt etc. In allen diesen Fällen verschwindet also die salpetrige Säure als solche, indem sie sich höher zu Salpetersäure oxydirt oder in Sauerstoff und Stickstoff oder sauerstoffärmere Stickstoffverbindungen zersetzt. Es kann daher dieses Salz eine mächtige chemische Einwirkung ausgeübt haben, ohne dass grössere Mengen davon nachzuweisen sind.

Diese Wirkungen werden sich auf alle Gegenstände erstrecken, die von der Atmosphäre umspült sind.

Viele Erscheinungen, die bisher nur ungenügend ihren Ursachen nach bekannt waren, finden in dem Auftreten und den chemischen Wirkungen des salpetrigsauren Ammoniaks ihre Erklärung.

Das Rosten der Metalle, das man bisher der Kohlensäure, dem Sauerstoff und Wasser der Luft zuschrieb, ist hauptsächlich dieser Ursache zuzurechnen. Der Vorgang ist derselbe wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. Dass bei der Verdampfung von Wasser auf einer blanken Metallfläche, ein Fleck zurückbleibt, der nur von dem entstandenen salpetrigsauren Salze herrühren kann, bemerkt Pettenkofer*), daher findet sich im Rost des Eisens Ammoniak.

Das Blindwerden des Glases rührt jedenfalls mehr von dem salpetrigsauren Ammoniak als von der Kohlensäure, dem Wasser und dem Sauerstoff der Luft her. Dasselbe Erblinden kann man bekanntlich künstlich durch längeres Erwärmen mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd oder Silberoxyd erlangen.

Dass hölzerne Gegenstände am leichtesten da zerstört werden, wo Luft und Wasser zugleich wirken, muss ebenfalls dieser Ursache zugeschrieben werden.

Es erklären sich hieraus die Wirkungen der Rasenbleiche, indem durch das Begiessen mit Wasser salpetrigsaures Ammoniak entsteht oder aus der Luft niedergeschlagen wird, welches den Farbstoff zerstört. In ähnlicher Weise ist das

*) Zeitschrift für Biologie. 1. Jahrgang.

Salz schon bei der Flachsröste wirksam, sobald die nassen Leinstengel der Luft ausgesetzt werden. Aus gleichem Grunde wendet man Leinwandtücher, die mit Wasser benetzt werden, als Fensterverschluss an, wo die schwefelwasserstoffreiche Luft der Höfe, auf denen sich Dungstätten befinden, einströmt, wie denn überhaupt jedenfalls Miasmen davon zerstört werden.

Aus dem chemischen Verhalten des salpetrigsauren Ammoniaks, namentlich seinen oxydirenden Wirkungen und seinen den Austausch der Basen vermittelnden Verhalten wird ersichtlich, welche mächtige Einwirkung es einerseits auf die noch unzersetzten oder schon im Zerfallen begriffenen Gesteine der Gebirge; so wie andererseits auf die noch unaufgeschlossenen Bestandtheile der Ackererde ausüben muss, welchen Aufschluss man bisher der Wärme, dem Wasser, dem Sauerstoff und der Kohlensäure zuschrieb.

Eine der wichtigsten Wirkungen wird die Zersetzung der Silicate sein. Die Basen, die fähig sind, noch Sauerstoff aufzunehmen, besonders das Eisenoxydul, werden sich höher oxydiren und ihre Kieselsäure freigeben, die durch das Ammoniak löslicher wird und die stärkeren Basen an die salpetrige oder Salpetersäure und Kohlensäure abtreten, so dass sie vom Wasser fort und der Vegetation zugeführt werden können. Es werden daher die Granite, Porphyre u. s. f., die eisenreichen, Augit enthaltenden Basalte u. s. w. der Wirkung des salpetrigsauren Ammoniaks, sowie auch selbstverständlich der Kohlensäure und dem Sauerstoff der Luft und dem Wasser und seinen Verbündeten anheimfallen. In ähnlicher Weise verursacht das Nitrit die Zersetzung der sedimentären Gebirgsarten, ganz besonders der Kalkgesteine u. s. f. Daher findet sich die Salpetersäure ausser an Alkalien nur noch in grösserer Menge an Kalk und Magnesia in der Natur (in den Kalksteinhöhlen von Kentucky).

Die salpetrige Säure geht leicht in Salpetersäure über und daher enthält bekanntlich Natronsalpeter (Chilesalpeter), Mauersalpeter u. s. f. salpetrige Säure, es geht der Nitratbildung eine Nitritbildung voraus. Dieser Durchgangsprocess findet, wenn nicht in jedem Fall, so doch wenigstens auf den

Komposthaufen der Salpeterplantagen statt, wie denn überhaupt die Art und Weise der Kompostbereitung für landwirthschaftliche Zwecke der Entstehung dieses Salzes günstig ist. Es lässt sich denken, dass auf diese Weise die mächtigen Lager von Natronsalpeter in Bolivia entstanden sind.

Wo reducirende Substanzen im Spiele sind, tritt der umgekehrte Fall ein, das Nitrat wird in Nitrit umgewandelt. Diess vermögen, was für das Verständniss der Vorgänge in der Ackerkrume von hoher Wichtigkeit ist, namentlich auch viele organische Stoffe, die Proteïnverbindungen (Eiweiss, Fibrin, Käsestoff, Kleber, Leim) und die meisten Kohlehydrate (Stärke, Traubenzucker, Milchzucker). Nun finden sich die meisten dieser Substanzen in vielen Dungmitteln, z. B. Leim im Knochenmehl, Fibrin in den thierischen Abfällen, Eiweiss im Oelkuchenmehl, in den Stroh- und Heuresten, die im Dünger vorhanden sind, Stärke und Eiweiss in den auf dem Felde untergepflügten Wurzeln der Culturgewächse, den Unkräutern u. s. f. Alle diese Stoffe und reducirende Mineralsubstanzen müssen die salpetersauren Salze des Bodens derartig umändern, dass die Salpetersäure in salpetrige Säure übergeht, während umgekehrt in freier ozonhaltiger Luft und an der Bodenoberfläche die salpetrigsauren Salze in salpetersaure übergeführt werden. Durch die Bodenbearbeitung, das Unterpflügen der Ackerkrume und das Aufpflügen des Untergrundes findet daher beständige Ueberführung zusammengesetzter sauerstoffreicher Verbindungen in niedere sauerstoffärmere und Austausch der Basen, Ammoniak, Kalk, Natron und Kali statt.

Hierhin gehört jener Process, den man mit dem Namen Gahre bezeichnet. Luft, Wärme, Feuchtigkeit und in der Luft speciell Sauerstoff, Kohlensäure und Ammoniak sind hierbei besonders thätig. Aber ausser diesen den Boden aufschliessenden Factoren wirkt jedenfalls mächtiger wie Sauerstoff und Kohlensäure, die salpetrige Säure, die aus der Luft sich niederschlägt oder die sich bei der Verdunstung der Bodenfeuchtigkeit und der atmosphärischen Niederschläge bilden kann, auf die Bodenbestandtheile ein.

Mit einem Wort, was man der chemischen Thätigkeit

der Kohlensäure, des Wassers und Sauerstoffs der Atmosphäre allein zuschreibt, rührt vorzugsweise von dem Ammoniaksalz her.

Es sei nebenbei bemerkt, dass aus dem Verhalten der salpetersaureu Salze, durch Eiweiss- und Stärkesubstanzen reducirt zu werden, eine wichtige physiologische Thatsache hervorgeht. Es können die salpetersauren Salze, die nach manchen Physiologen eine Pflanzennahrung bilden, nicht direct in die Säftemasse der Zelle übertreten, wofern nicht wieder andere Substanzen diese Reduction aufheben. Geschieht letzteres nicht, so tritt die Frage entgegen, baut die Pflanze aus dem entstandenen salpetrigsauren Ammoniak ihre stickstoffhaltigen Bestandtheile auf oder wird auch die salpetrige Säure zu Ammoniak reducirt, welches dann an Kohlensäure oder die Säuren der aus dem Boden aufgenommenen Mineralsalze tritt? Selbstverständlich lässt sich hier nicht inductionsweise weitergehen, zumal da man das Auftreten salpetersaurer Salze in dem Safte der Pflanzen angiebt.

Aus der Eigenschaft der meisten organischen Substanzen, salpetersaure Salze zu salpetrigsauren zu reduciren, und so energische chemische Wirkungen anzuregen, folgt ferner was die Praxis längst erkannt hat, wie wichtig unter Umständen der Stallmist, der salpetersaure Salze enthält, und selbst die Gründüngung für den Boden ist. Diess ist um so mehr der Fall, als gewisse organische Stoffe, und viele Mineralsalze, z. B. kohlensaure Alkalien, Chlornatrium, salpetersaures Natron, Chlormagnesium u. s. w., Wasser anziehen und damit das Ammoniaknitrit condensiren. Die Pflanzenstoffe und Humustheile und andererseits die Salze des Stallmists sind daher von vorzüglicher Wirkung; sie düngen nebenbei indirect. Mit Schwefelsäure aufgeschlossenes Knochenmehl muss aus gleichem Grunde besser wirken, als nicht damit behandeltes Knochenmehl. Ein Theil der vorzüglichen Wirkungen der Asche, der Salinenabfälle, der Seifensiederasche bei Wintersaaten ist jedenfalls dem Vermögen derselben, die Ammoniaksalze der Luft zu condensiren, zuzuschreiben.

Endlich trägt die Vegetation, welche den Boden bedeckt,

in mächtiger Weise zur Niederschlagung des salpetrigsauren Ammoniaks aus der Luft bei. Es ist bekannt, welchen bedeutenden Einfluss die Wälder auf die Fruchtbarkeit eines Landes ausüben. Dadurch, dass sie die atmosphärischen Niederschläge aufhalten und vertheilen, dass sie, durch ihre kühlere Temperatur während des Tages die Dämpfe der Luft niederschlagen, müssen sie zur Verwerthung des in der Luft enthaltenen Nitrits in hohem Maasse beitragen, die Aufschliessung und Mürbung des Bodens vermehren, so dass ein äusserst fruchtbarer Waldboden entsteht. In gleicher Weise werden die verschiedenen Vegetationen zur Anziehung dieser Stickstoffnahrung in grösserem oder geringerem Maasse beitragen. Dichtstehende, blattreiche Gewächse erschöpfen daher meistens weniger den Boden als solche, bei denen das Entgegengesetzte der Fall ist, sie üben sogar einen wohlthätigen Einfluss auf die Beschaffenheit des Bodens sowohl, wie auf die nachfolgenden Früchte und zwar auf die Halmfrüchte aus. Welcher Gegensatz zwischen dem mit Unkräutern bestandenen Brachlande und den Klee-, Lupinen-, den Kartoffel- und Maisfeldern, den Hopfen- und Weinanlagen! Ferner sind andererseits die Wiesen durch ihre niedrige Lage ganz besonders geeignet, grosse Mengen Wasserdampf und damit Ammoniak in Verbindung mit salpetriger Säure, Salpeter- und Kohlensäure aus der Atmosphäre niederzuschlagen.

Länder, in denen ein geregelter Feldbau Vorgang genommen hat, haben bekanntlich ihre frühere Fruchtbarkeit eingebüsst. Diess hängt, wie sich nicht leugnen lässt, von dem Mangel an Mineralstoffen ab, die in den Getreidearten exportirt wurden und ohne Ersatz blieben, aber ohne Zweifel auch davon, dass bei Unterbrechungen der Cultur, wie sie Krieg, Krankheit, Arbeitsunlust verursachen, auch Mangel an salpetrigsaurem Ammoniak eintrat, in Folge dessen die Gahre des Ackerlandes unterblieb und Mangel an Stickstoffnahrung für die Pflanzen eintreten musste.

Alle diese Wirkungen erfolgen in höherem Maasse, wenn durch Verdunstung von Wasser und Feuchtigkeit sowohl auf und im Boden, sowie ganz besonders von der Vegetation, sei es mechanisch, in so fern die Pflanzen Gegenstände sind, die

durch die grosse Oberfläche ihrer Organe die Verdunstung befördern, oder physiologisch, indem die Pflanzen selbstthätig bedeutende Mengen Wasser ausathmen und in diesem Sinne sehr zweckmässig Verdunstungsapparate sind, Ammoniaknitrit gebildet wird, wofür die Versuche auf Metallflächen und die Theorie, wie gleich dargethan werden soll, sprechen.

Zunächst muss es an der Oberfläche der Gewässer, der Meere, Seen, Teiche, Flüsse, Bäche entstehen. Es muss sich über heissen Speisen und Getränken, beim Waschen, Schwitzen u. s. w. bilden. Auf dem menschlichen und dem Körper der warmblüthigen Thiere wird dasselbe, wie ich schon vor einigen Jahren zu bemerken Gelegenheit hatte*), um so eher seinen Ursprung finden, je mehr diese mit Haaren bedeckt sind. Dieser Vorgang muss daher in den Perspirations- und Respirationsversuchen in der Stickstoffbildung Unebenheiten verursachen.

Die Bodenarten werden je nach ihrer Beschaffenheit, ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nach grössere oder geringere Mengen entstehen lassen. Humöser und sandiger Boden wird günstiger sein, wie thoniger Boden, daher auch in jenem die meisten Ammoniak- und salpetersauren Salze sich finden. Diese Eigenschaft des Bodens wird auf seiner Oberfläche wesentlich durch den Stallmist vermehrt, der bekanntlich den Boden lockert und förmlich kanalisirt, in seinem Innern andererseits durch die Drainage gesteigert, wodurch die Verdunstung befördert und die Empfänglichkeit für neue Wassermengen erhöht wird. Auf den Wiesen werden die Bedingungen zur Bildung des Nitrits jedenfalls durch die Berieselung vergrössert, indem durch das Zuführen von Wasser nicht allein die Condensirung der atmosphärischen Stickstoffsalze herbeigeführt, sondern auch die Verdunstung befördert wird.

Von den Organen der Pflanze werden ganz besonders die Blätter, weniger die Stengel mit ihren Verzweigungen und ihren Anhängseln und auch die feineren Verzweigungen der Wurzelspitzen und Aeste, die Wurzelfasern mit ihren Haaren

*) Annalen der Landwirthschaft. Jahrg. 1864. S. 194 u. s. f.

und ihrem Filz in Betracht kommen. Die Verdunstung und Nitritbildung wird bei den Blättern von ihrer Grösse, Form und der Art ihrer Oberflächenbedeckung abhängen. Es ist ferner in dieser Beziehung die Blattstellung sehr wichtig, indem offenbar diejenige Anordnung der Blätter am zweckmässigsten sich erweisen wird, die vermittelt, dass das Wasser allseitig nach allen Richtungen, von oben nach unten mit zunehmender Breite kaskadenartig herabtröpfelt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Luftwurzeln, die besonders bei tropischen Gewächsen vorkommen, die Bestimmung haben, die Stickstoffnahrung, die sich in der Luft in der Form von salpetrig-, salpeter- und kohlensaurem Ammoniak findet, aufzunehmen.

In bedeutender Weise wird bekanntlich von den Pflanzen, vermöge ihrer Spaltöffnungen Wasser verdunstet und so der Entstehung von salpetrigsaurem Ammoniak Vorschub geleistet. Was wird, wenn diess der Fall ist, aus diesem Nitrit? Die Blätter können es unmöglich zurückhalten, da keine Beweise vorliegen, dass Salze von ihnen aufgenommen werden; es muss also theils herab in den Boden gespült, theils in die Luft entweichen, um dann von den atmosphärischen Niederschlägen dem Boden zugeführt zu werden. Von grossem Einfluss sind auch von dieser Seite die Wälder und die mit dichtstehenden, blattreichen Gewächsen bebauten Felder.

Alle diese Vorgänge müssen ihr Maximum erreichen, wo die Niederschläge am stärksten, die Verdunstung am höchsten erfolgt, in den heissen Jahreszeiten und in den heissen Zonen. So verdampft im Tropengürtel, der 700 Meilen breit ist, nach Maury, alljährlich eine Schicht Meerwasser von 16 Fuss Tiefe. Und in der sogenannten Regenzeit fallen dort bedeutende Mengen atmosphärischer Niederschläge und mit ihnen die Ammoniaksalze nieder. Welche mächtige Grundlagen zur Bildung und Niederschlagung der Stickstoffnahrung sich in den Gewächsen und Vegetationen der Tropen finden müssen, geht ferner noch aus dem Gegensatz der tropischen und polaren Pflanzenwelt hervor.

Demnach würde die Hauptquelle des in der Luft enthaltenen salpetrigsauren Ammoniaks in die heisse Zone zu

verlegen sein; hierher würde der Heerd fallen, auf dem einer der wichtigsten Nahrungsbestandtheile für die Pflanze bereitet wird. Die warmen Luftströme, die sich in den heissen Breiten unausgesetzt erheben und mit Wasserdampf beladen nach den kalten nördlichen Gegenden abströmen, werden bedeutende Mengen des Ammoniaknitrits fortführen. Dieses wird sich mit dem Regen und Schnee, wo sich kalte und warme Luftströme begegnen, niederschlagen.

Sehr bedeutend muss ferner der Erzeugungsprocess des Salzes in den Zeiten gewesen sein, wo die Erdwärme höher war, wie jetzt und weitaus bedeutender in den Zeiten, wo aus der festen Kruste des Planeten die Gebirgsmassen hervorquollen, deren Bestandtheile dem durch das Nitrit vermittelten Zersetzungsprocess anheimfielen. Man kann sich von der Intensität und dem Umfange dieser chemischen Processe eine Vorstellung machen, wenn man erwägt, wie noch jetzt die Vulkane, die in früherer Zeit weit zahlreicher und weit stärker thätig waren, Ammoniaksalze bilden. Die üppige Vegetation der frühesten Zeiten verbrauchte überaus bedeutendere Mengen stickstoffhaltiger Nährmittel, von denen ein Theil in den mächtigen Lagern von stickstoffhaltigen Steinkohlen verborgen aufgehäuft daliegt.

In den obersten Erdschichten, die den Untergrund des Culturbodens ausmachen, sind bekanntlich ebenfalls bedeutende Mengen Ammoniak aufgespeichert. So finden sich im Thon- und Lehmboden $^1/_8$, im Mergel $^1/_{10}$, im Sandboden $^1/_{20}$ p.C. Woher stammt dieses Ammoniak? Way schreibt den Ursprung des flüchtigen Alkalis den Gewässern der Meere und Seen zu, von welchen der Thonschlamm in früheren Zeiten abgesetzt wurde. Woher kam es, muss man weiter fragen, in diese mächtigen und ausgedehnten Lager von Thon und Lehm, so dass es unter der Bodendecke in bedeutenden Mengen aufgespeichert werden konnte? Von der Zersetzung der stickstoffhaltigen Thier- und Pflanzenstoffe, von den Verbrennungsprocessen, von den Vorräthen in der Atmosphäre. Wie kam es in die Atmosphäre, wenn es von dieser aufgenommen wurde, und woher entnahmen die Pflanzen ihren Stickstoff, da sie diesen in gasförmigem Zustand nicht zu

assimiliren vermögen? Die Verbrennungsvorgänge reichen nicht aus, um daraus die Entstehung so grosser Mengen zu erklären, wenn auch diese Processe in früherer Zeit zahlreicher und stärker waren. Kurz es spricht Alles dafür, dass das flüchtige Alkali durch Verdunstung, die bei der intensiveren Wärme höchst energisch erfolgen musste, dass die salpetrige und Salpetersäure sich auf die Gesteine zersetzend warfen und dadurch verschwanden, während das Ammoniak namentlich von den Thonablagerungen festgehalten wurde. In vereinzelten Fällen erhielt sich die Salpetersäure und trat an ein fixes Alkali, wie Natron, so dass dadurch Natronsalpeter entstand.

Aus alle diesem geht die grosse Tragweite der Schönbein'schen Entdeckung hervor, deren Richtigkeit zwar nur durch den Versuch zum Theil gesichert, indess durch Induction weiter dargethan ist.

XIII.

Notizen.

1) Eine galvanische Kette mit Pikrinsäure

hat Em. Duchemin angewendet (Compt. rend. t. **64**, p. 760). Es wurde ein Bunsen'sches Element anstatt mit Salpetersäure mit einer wässerigen Lösung von einigen Grammen Pikrinsäure angefüllt. Anstatt der verdünnten Schwefelsäure kann man auch eine Salzlösung verwenden. Fügt man überdiess noch einige Tropfen Schwefelsäure zu der Pikrinsäure, so steigert sich die Stärke des Stroms.

Diese Kette lässt sich sehr gut bei Läutewerken, zur Uebertragung von Depeschen verwenden. Der Vortheil dieser Kette ist der, dass sie keine Dämpfe entwickelt.

---

2) Auf die Durchsichtigkeit des rothglühenden Eisens,

eine den Praktikern schon bekannte Eigenschaft, macht Secchi aufmerksam (Compt. rend. t. **64**, p. 778).

Es wurde beobachtet, dass bei einer im starken Roth-

glühen befindlichen schmiedeeisernen Röhre man deutlich im Innern derselben eine schwarze Ader erkennen konnte, herrührend von einem Risse, der beim Schweissen offen geblieben war. Aus dem Versuche ergiebt sich, dass das rothglühende Eisen mindestens bis zur Tiefe von einem halben Centimeter durchsichtig ist. Der Vf. glaubt, dass diese Eigenschaft des Eisens in engem Zusammenhange stehe mit den Erscheinungen der Durchdringlichkeit, die man bei demselben beobachtet hat.

---

3) Ueber die Absorption der Kohlensäure durch einige Oxyde.

Von

J. Kolb.

(Compt. rend. t. 64, p. 861.)

Man ist ganz allgemein der Ansicht, dass Kali, Natron, Baryt, Kalk und Magnesia unter allen Umständen Kohlensäure aus der Luft aufnehmen.

Reiner wasserfreier Kalk, den man fein zerrieben und ausgebreitet in einem Strom von trocknem Kohlensäuregas bringt, nimmt, wie ich gefunden, selbst nach einem Monate kein Gas auf und zeigt noch das anfängliche Gewicht. Wiederholte Versuche gaben ganz dasselbe Resultat.

Aehnliche Versuche wurden mit wasserfreiem Kali, Natron, Baryt und Magnesia angestellt und alle diese Basen gaben dasselbe negative Resultat. Es schien also, als ob Kohlensäure nur von den wasserhaltigen Basen durch einen Substitutionsprocess aufgenommen würde. Deshalb wurde dieselbe Versuchsreihe mit den Hydraten wiederholt.

Fein gepulvertes Kalkhydrat, das bei 120° getrocknet, also von allem anhängenden Wasser befreit war, wurde einen Monat lang mit trockner Kohlensäure behandelt und hatte nach diesem Zeitraume sein Gewicht nicht verändert.

Magnesiahydrat und Barythydrat verhielten sich unter denselben Umständen genau ebenso. Selbst frisch geschmolzenes Kalihydrat und Natronhydrat machten hiervon keine Ausnahme. Dagegen absorbirten dieselben Stücken Kohlensäure, sobald man letztere, um sie mit Feuchtigkeit zu sättigen,

durch Waschflaschen gehen liess. Bei Baryt, Kalk und Magnesia geschah die Absorptiou langsam, sie wurde jedoch bedeutend beschleunigt, wenn man diese Körper noch mit Wasser anfeuchtete.

Es muss bei diesen Erscheinungen das Wasser die Rolle eines Lösungsmittels spielen, wie mir aus Folgendem hervorzugehen scheint.

Unter übrigens gleichen Umständen ist die Kohlensäureaufnahme um so viel langsamer, als das Oxyd in Wasser weniger löslich ist. So wird Baryt viel schneller in kohlensaures Salz verwandelt, als Kalk und letzterer schneller als Magnesia, während in klarer wässeriger Lösung die Umwandlung bei allen 3 Körpern gleich schnell vor sich geht. Die Bindung von Kohlensäure in demselben Zeitraum ist ferner bei jeder von diesen Basen proportional der zu den Hydraten gefügten Wassermenge.

Die Absorption hört aber augenblicklich auf, wenn man die Substanz oder das Gas trocknet. Die Bindung der Kohlensäure bei den Alkalien und alkalischen Erden scheint also nur durch die gelöste Basis zu geschehen.

Bei Kalk, Baryt und Magnesia wandelt sich das gelöste Oxyd in unlösliches kohlensaures Salz um; diess Wasser, was es abgiebt, löst wieder eine neue Portion des unveränderten Oxyds und so wandelt sich nach und nach die ganze Masse um. Bei Kali nnd Natron ist die Erscheiuung eine andere. Ist nur wenig Wasser vorhanden, so bindet das entstandene Carbonat einen Theil des Wassers, um zu krystallisiren, und die Absorption hört deshalb bald auf.

Mehrere Chemiker nehmen an, dass bei Einwirkung von feuchter Luft auf Kalk bei einem gewissen Zeitpunkte ein Salz von der Zusammensetzung $CaOCO_2$,CaOHO vorhanden ist. Ich habe jedoch bei zahlreichen Versuchen nie ein ähnliches Resultat erhalten. Stets erhielt ich neutrales Salz.

4) Mineralquelle von Sauerbrunn bei Wiener Neustadt.

Die Analyse dieser Quelle ist von Dr. Reiner in Redtenbacher's Laboratorium ausgeführt worden.

Die Quelle ist ein alkalischer erdiger Säuerling und enthält in 10,000 Theilen:

Bestandtheile	in 10,000 Th. Wasser
Schwefelsaures Kali	0,572
Schwefelsaures Natron	3,874
Chlor-Natrium	0,766
Chlor-Lithium	0,0072
Kohlensaures Natron	0,190
Kohlensaurer Kalk	5,117
Kohlensaure Magnesia	4,843
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,124
Kohlensaures Manganoxydul . . .	Spuren
Phosphorsäure und Thonerde . .	0,088
Kieselsäure	0,348
Organische Substanz	0,600
Kohlensäure, halbgebunden . . .	4,914
Kohlensäure, frei	19,552
Summe der fixen Bestandtheile:	
gefunden	15,907
berechnet	16,491

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

---

5) Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf einige aromatische Aldehyde

hat V. Louguinine Versuche angestellt (Compt. rend. t. **64**, p. 185). Cuminaldehyd frei von Cymen (der unter 190° destillirende Theil wurde entfernt, der Rückstand mit saurem schwefligsauren Natron behandelt, und die erhaltenen Krystalle mit kohlensaurem Natron zersetzt) wurde mit wasserfreier Phosphorsäure zusammengebracht. Schon in der Kälte trat eine so heftige Reaction ein, dass durch die Wärmeentwicklung ein grosser Theil der Producte verharzte. Anstatt Phosphorsäure wurde jetzt geschmolzenes Chlorzink angewendet. In der Kälte trat hierbei keine Reaction ein, erst bei stärkerem Erhitzen begann die Einwirkung unter Aufsieden der Flüssigkeit. Nach mehrmaliger Behandlung mit

Chlorzink hatte die Flüssigkeit den Aldehydgeruch vollständig verloren und verband sich nicht mehr mit saurem schwefligsauren Natron. Um alle Spuren von sauerstoffhaltiger Substanz zu zerstören, wurde die Flüssigkeit mehrmals über Natrium rectificirt. Die Hauptmasse destillirte zwischen 172 bis 175° über. Die Analyse gab folgende Zahlen:

		Ber.	Gef.
C	=	89,55	89,02
H	=	10,45	11,02

Die Flüssigkeit ist demnach Cymol $C_{10}H_{14}$.

Bittermandelöl gab weder mit Chlorzink noch mit wasserfreier Phosphorsäure eine Reaction. Nach zwei Destillationen des Bittermandelöls mit Phosphorsäure blieb das Benzaldehyd noch unverändert und verband sich mit saurem schwefligsauren Natron.

---

6) Leuchtgas aus Petroleumrückständen.

Prof. Sehrötter hat der Wiener Akademie eine von dem Privat-Assistenten Herrn Franz Reim im Laboratorium der Chemie am k. k. polytechnischen Institute ausgeführte Analyse eines, aus Petroleumrückständen mittelst des Hirzel'schen Apparates erzeugten Leuchtgases vorgelegt, deren Resultate folgende sind:

100 Vol. dieses Gases enthalten

Aethylengas	17,4 *)
Sumpfgas	58,3
Wasserstoffgas . . .	24,3
	100,0

Photometrische Bestimmungen haben ergeben, dass die Leuchtkraft dieses Gases 3mal grösser ist als jene des gewöhnlichen Steinkohlengases.

Quantitäten von Gas (der englischen Gesellschaft und von aus Petroleumrückständen erzeugtem), welche gleiche Lichtintensitäten in der gleichen Zeit liefern, brauchen zur vollständigen Verbrennung:

---

*) Bei hier angestellten Versuchen zeigte sich das aus Petroleumrückständen erhaltene Gas reich an Acetylen. E.

	bei Steinkohlengas	bei Petroleumgas
Luft . . .	1 Vol.	0,546 Vol.

und geben:

$C\Theta_2$ . . .	1 „	0,548 „
$H_2\Theta$ . . .	1 „	0,431 „

In demselben Verhältnisse stehen daher auch die Mengen des zurückbleibenden Stickstoffs.

Die von Gasvolumen, welche gleiche Lichtintensitäten in der gleichen Zeit liefern, erzeugten Wärmemengen verhalten sich nahezu für Steinkohlengas und Petroleumgas wie $1 : {}^1/_3$.

(Anz. d. Wien. Akad.)

---

7) Ueber die isomeren Zustände der Kieselsäure.

Die Beobachtungen über die Kieselsäure von Sainte Claire Deville und H. Rose haben E. Fremy (Compt. rend. t. 64, p. 243) veranlasst, zu untersuchen, ob die Isomerie der Kieselsäure durch eine Verschiedenheit ihrer Aequivalente bedingt sei, und es ist ihm gelungen, eine solche nachzuweisen, so dass es nöthig wird, den beiden Kieselsäuren besondere Namen zu ertheilen. Die Säure, welche aus Fluorsilicium entsteht, nennt Fremy Metakieselsäure, während die dem Quarz entsprechende den Namen Kieselsäure beibehält. Beiden Säuren entspricht eine Reihe von Salzen, die sich von einander bestimmt unterscheiden. Die Metakieselsäure bildet mit Alkalien Salze, die nicht krystallisirt, gummiartig und in Wasser löslich sind; um sie zu erhalten, muss man sie aus ihren Lösungen mit Alkohol fällen. Wasser spielt in gewissen Metasilicaten eine ähnliche Rolle wie in den Verbindungen der Metazinnsäure mit Alkalien: beim Rothglühen wird das Wasser ausgetrieben und es scheiden sich theilweise Säure und Base.

Die hauptsächlichsten Eigenschaften der Metasilicate der Alkalien sind folgende. Mit einer Säure versetzt, geben sie ein Hydrat, das sich in der Rothglühhitze unter Abscheidung von wasserfreier Säure zersetzt, welche dieselbe Zusammensetzung wie der Quarz hat, die sich aber in verdünnten Alkalien selbst nach längerem Glühen löst.

Die Metakieselsäure ist dreiatomig; ihr Hydrat hat die

Formel $(SiO_3)_3,3HO$; diese 3HO können successiv durch äquivalente Menge Basis ersetzt werden, so dass folgende Reihen von Salzen entstehen:

$(SiO_3)_3,MO,2HO,$
$(SiO_3)_3,2MO,HO,$
$(SiO_3)_3,3MO.$

Die Kieselsäure unterscheidet sich von der Metakieselsäure durch ihre Eigenschaften, durch ihr Aequivalent und durch die Natur ihrer Salze.

Ihr Aequivalent lässt sich durch die Formel $SiO_3,3HO$ ausdrücken. Sie ist dreiatomig wie die Metakieselsäure; mit Basen bildet sie folgende Reihen von Salzen:

$SiO_3,MO,2HO,$
$SiO_3,2MO,HO,$
$SiO_3,3MO.$

Diese drei Reihen von Salzen gehen auch unter sich Verbindungen ein.

Die Metasilicate und Silicate der Alkalien enthalten überdiess noch Krystallwasser, welches jedoch nicht die Rolle einer Basis spielt.

Die Silicate der Alkalien und vor allen das Natronsalz unterscheiden sich von den Metasilicaten durch die Fähigkeit zu krystallisiren. Sie verlieren beim Erhitzen ihre Löslichkeit in Wasser nicht wie die Metasilicate. Beim Behandeln mit Säuren erhält man aus den Silicaten ein Hydrat, welches man mit dem Hydrat der Metakieselsäure verwechseln könnte, das aber nach dem Rothglühen eine wasserfreie Säure liefert, die sich in Alkalien nicht löst, während wasserfreie Metakieselsäure sich augenblicklich darin löst.

Das Kieselsäurehydrat vereinigt sich mit Säuren zu Verbindungen, die sich viel stabiler zeigen als die entsprechenden Metakieselsäureverbindungen.

Die Silicate der Alkalien erhält man durch Glühen von Quarz mit einem Ueberschuss von Alkali oder durch Einwirkung überschüssiger Basis auf die Metasilicate.

Das sehr leicht krystallisirende Natronsalz hat die Formel $(SiO_3)_2,3NaO,27HO$ und ist von Fritzsche beschrieben worden. Man kann es, abgesehen von seinem Wasser-

gehalt, als einen Natronpyroxen betrachten. Nach Des Cloizeaux zeigen die Krystalle die grösste Aehnlichkeit mit denen des Rhodonit, $(SiO_3)_2,3MnO$.

Unter dem Einfluss des Wassers bildet es zuerst verschiedene Hydrate, dann zersetzt es sich in Natronsilicate, welche in die erste und zweite Reihe gehören.

Ich erhielt ein Salz, das man wasserfrei gedacht, als einen Natronperidot ansehen könnte, von der Formel $SiO_3,3NaO + aq$ durch anhaltendes Glühen von Quarz mit überschüssigem Natron, das aus stark alkalischer Lösung krystallisirt. Das Salz ist zerfliesslich, durch Wasser wird es unter Abscheidung von freiem Natron und Bildung von Silicaten, die zu den beiden ersten Reihen gehören, zersetzt, in denen das Alkali durch eine äquivalente Menge Wasser ersetzt ist.

---

8) Gerbsäuren.

Im Anschluss an die früher publicirte Arbeit „über einige Gerbsäuren" theilt Herr A. Grabowski einige Beobachtungen „über die Gerbsäure der Eichenrinde", Herr O. Rembold die Ergebnisse einer „Untersuchung der Bestandtheile der Tormentillwurzel" mit. (Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

Die Eichenrinde enthält demzufolge kein, oder nur Spuren von Tannin; der ihr eigenthümliche Gerbstoff ist amorph wie die früher beschriebenen und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein Phlobaphin, das Eichenroth, und Zucker zersetzt. Das Eichenroth hat die empirische Formel $C_{26}H_{24}O_{14}$, und giebt so wie das Kastanienroth, Filixroth und Ratanhiaroth bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali Phloroglucin und Protocatechusäure.

Die Tormentillwurzel enthält einen Gerbstoff, der sich dem in der Kastanienrinde vorhandenen ähnlich verhält und ohne Zuckerbildung in ein Phlobaphin übergeht, wenn man ihn mit verdünnten Säuren kocht.

Das letztere giebt nicht nur wie das Kastanienroth bei der Oxydation mit Alkalien Phloroglucin und Zucker, sondern hat auch dessen procentische Zusammensetzung, so dass es als damit identisch betrachtet werden kann.

Die Wurzel enthält ausserdem kleine Mengen Ellagsäure und grössere Mengen Chinovasäure.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867)

---

9) Ueber das Oxydationsproduct des Isodulcits,

jenes eigenthümlichen Zuckers, den Hlasiwetz und Pfanndler aus dem Quercitrin abgeschieden haben, hat. G. Malin (Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.) Mittheilung gemacht.

Die durch Salpetersäure daraus entstehende Säure steht zu anderen bekannten Verbindungen in folgender Beziehung:

$C_6H_{10}O_5$ Milchzucker,
$C_6H_{10}O_6$ Diglykoläthylensäure,
$C_6H_{10}O_7$?
$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure,
$C_6H_{10}O_9$ Isodulcitsäure.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

---

10) Ueber das Verhalten einer Lösung von Campher in Steinöl gegen Kalium.

Herr Malin hat eine Beobachtung von Hlasiwetz weiter verfolgend gefunden, dass das Metall nicht blos, wie Baubigny fand, den Wasserstoff des Camphers zu substituiren vermag, sondern weiterhin zur Bildung von Campholsäure Veranlassuug giebt, wenn man den Process in der Hitze weiter führt.

Daneben entsteht Borneol und, wie es scheint, Cymol.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

---

11) Camphersäure.

Hlasiwetz und Grabowski haben „das Verhalteu der Camphersäure bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali“ untersucht und gefundeu, dass sieh hierbei coustant Buttersäure oder Valeriansäure, ferner Pimelinsäure und eine amorphe, noch näher zu studirende neue Säure bildet, die vielleicht Oxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, ist.

Die Pimelinsäure entsteht so leicht und reichlich genug, dass man in der Camphersäure ein vortreffliches Material hat, sich für eine neue Untersuchung dieser Verbindung, über die

die vorhandenen Angaben nicht übereinstimmen, genügende Mengen zu verschaffen, eine Untersuchung, welche sich die Verfasser vorbehalten.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

12) Ueber das Dibenzyl.

In einer früheren Mittheilung (dies. Journ. **100**, 189) hat Fittig einen bei der Zersetzung des Monochlortoluols erhaltenen Kohlenwasserstoff nach seiner Krystallisationsart als Dibenzyl angesehen. Diess berichtigt der Vf. als irrthümlich (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 158). Bei genauerer Besichtigung krystallisirt diess vermeintliche Dibenzyl aus Weingeist anders als das wirkliche Dibenzyl, nämlich in grossen dünnen Tafeln. Der Schmelzpunkt ist 119,5°, die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}$ und diese Eigenschaften sind identisch mit denen, welche Laurent für das Stilben und Märcker für das Toluylen angeben. Es bildet sich demnach in der angeführten Reaction nicht Dibenzyl, sondern Stilben, als Nebenproduct und das Hauptproduct ist Ditolyl.

Die Reaction, vermöge welcher sich nebenher Stilben bildet, veranschaulicht der Vf. so:

$$\underbrace{4C_7H_7Br}_{\text{Bromtoluol}} + 4Na = \underbrace{C_{14}H_{12}}_{\text{Stilben}} + \underbrace{2C_7H_8}_{\text{Toluol}} + 4NaBr.$$

13) Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure.

F. Ullik hat in einer der Wiener Akademie vorgelegten Arbeit nachgewiesen, dass das schon vor langer Zeit von Anthon dargestellte Kalisalz $KO,WoO_3 + 5HO$ eigentlich nicht existirt, sondern eine Verbindung ist, welche Kali und Natron enthält und die Zusammensetzung $KO,2NaO,3WoO_3 + 14HO$ besitzt. Ferner werden mehrere neue, gewissen Molybdänsäureverbindungen analog zusammengesetzte Salze der Wolframsäure beschrieben, nämlich KO,WoO_3; $MgO,WoO_3 + 7HO$; $NaO,8WoO_3 + 12HO$ und wird über einige Resultate berichtet, die sich auf die Bildung von Doppelsalzen aus KO,WoO_3 und $MgO,WoO_3 + 7HO$ beziehen.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

XIV.

Ueber das Thallium und seine Verbindungen.

Von

Dr. Carstanjen.

I.

Bei der Untersuchung des Flugstaubes aus den Schwefelkiesröstöfen der Oranienburger Schwefelsäurefabrik (Besitzer Herr L. Röhr) fand ich denselben aussergewöhnlich thalliumreich; eine kleine Probe des Staubes ergab bei der Analyse einen Gehalt von 3,5 p.C. an metallischem Thallium. Es gelang mir, grössere Quantitäten dieses Staubes zu erwerben und noch von einigen andern Fabriken thalliumhaltiges Material zu bekommen, so dass ich in der Lage war, über sehr bedeutende Quantitäten dieses Metalls (20—30 Pfund) zu verfügen und Gelegenheit hatte, eine grössere Versuchsreihe über die interessanten chemischen Verhältnisse dieses Körpers anzustellen.

Zunächst schien es mir interessant, auf die Quelle des Vorkommens von Thallium in der Natur zurückzugehen. In der Oranienburger Schwefelsäurefabrik kommen Kiese zur Verarbeitung, die aus dem reichhaltigen Schwefelkieslager beim Dorfe Meggen im Siegerlande herstammen. Im Frühling dieses Jahres hatte ich Gelegenheit, dieses Schwefelkiesvorkommen persönlich kennen zu lernen, die Gruben zu befahren und Stufen, sowohl von der Erzlagerstätte, wie auch aus dem Hangenden und Liegenden und aus verschiedenen Verwerfungsklüften zu sammeln, die ich später einer Untersuchung unterzogen habe.

Das Schwefelkieslager beim Dorfe Meggen tritt in einer Mulde auf, deren Flügel bis jetzt auf 1800—2000 Lachter Länge bauwürdig befunden worden sind. Die Mulde streicht von Osten nach Westen und scheint vor der Lenne zu schliessen, wenigstens haben Versuchsarbeiten auf dem linken Ufer der Lenne keine Resultate gegeben. Der nördliche Flügel der Mulde hat ein durchschnittliches Einfallen von ungefähr 35°, der südliche fällt in der oberen Teufe wiedersinnig ein und zeigt dann bei normaler Lagerung ein Einfallen von 82—90°

nach dem Muldentiefsten zu. Die Berechtigungen auf diesem Lager sind von den Gewerkschaften „Sicilia“ und „Siegena“ erworben, von denen die erste und bedeutendste auf den Gruben „Philippine“, „Keller“ und „Eikert“, die zweite auf den Gruben „Ermeke“ und „Ernestus“ baut. Durch äusserst günstige Terrainverhältnisse unterstützt, hat die Gewerkschaft „Sicilia“ auf Grube „Philippine“ das Lager durch 4 Stollen aufgeschlossen, von denen jeder ein Feld von circa 20 Lachter Abbauhöhe löst, die sämmtlich mit einander durchschlägig sind. Gleichzeitig treibt die Gesellschaft einen tiefen Stollen, den Carolinenglücker Erbstollen von der Thalsohle der Lenne aus ins Feld; derselbe wird eine Abbauhöhe von 35 Lachter einbringen und mittelst Mittelsohle abgebaut werden. Alle diese Strecken liegen auf dem Nordflügel der Mulde und zeigt das Lager hier im Ganzen ein sehr regelmässiges Fortstreichen. Die Mächtigkeit des Erzmittels schwankt von 6′ bis 24′ und kann man 15′ wohl als Durchschnittsmächtigkeit annehmen. Der Kies tritt in derben Massen mit deutlich ausgesprochener Schichtung, die der des Nebengesteins parallel ist, auf, und hat einen Schwefelgehalt bis zu 47 p.C. Das Hangende des Lagers bildet auf der ganzen Erstreckung eine aus thonigen und schwerspäthigen Schichten wechselnde Masse von bald hellgrau bis weissem, bald rothgrau bis dunkelbraunem Ansehen.

Ueberhaupt scheint das Auftreten der Kiese in innigem Zusammenhang mit dem des Schwerspathes zu stehen, so zwar, dass beide, unbedingt gleichzeitige Bildungen, nebeneinander vorkommen und sich gleichzeitig vertreten. Mit dem stärkeren Auftreten des Schwerspaths tritt ein allmähliches Verschwinden des Kieses ein. Der Schwerspath ist aber so charakteristisch für das Vorkommen des Kieses, dass er bei Versuchsarbeiten als bester Anhaltspunkt dient. Ist das Lager irgendwohin verworfen, so sucht man den Schwerspath auf und kann dann überzeugt sein, den Kies darunter wieder anzutreffen. An einzelnen Punkten durchsetzt die schwerspäthige Masse des Hangenden den Kies vollständig, der dann hier in weit geringerer Mächtigkeit auftritt und zuweilen selbst zu einer mulmigen Masse verwandelt

ist. Diess ist z. B. der Fall in dem Carolinenglücker Erbstollen nahe der Lenne, also an einem Punkte, wo die Mulde wahrscheinlich aushebt. Hier tritt auch ungefähr ein Lachter im Hangenden der Schwerspathformation eine kalkhaltige Schicht von ungefähr 4—5′ Mächtigkeit auf, die durch Ausscheidungen von krystallinischem Kalkspath charakterisirt wird. Im Uebrigen ist das ganze Lager ziemlich arm an krystallisirten Mineraleinschlüssen. Der Kies krystallisirt nur in den mulmigen Theilen in fast mikroskopischen Krystallen. Hier finden sich auch spärlich vertheilt schlecht ausgebildete Schwerspathkrystalle. Auf einzelnen Schlächten des Hangenden zeigen sich auch zuweilen kleine gelbe Kryställchen, durchscheinend und von weicher Beschaffenheit. Durch die spätere Analyse erwiesen dieselben sich als Strontianite. Das Liegende des Lagers besteht aus Kramenzel und Lenneschiefer, von dunkelschwarzgrauer Farbe, an den Saalbändern noch reichlich mit Kiesen imprägnirt, andere Mineraleinschlüsse sind hier nicht zu beobachten. Das Liegende verwittert leicht und bildet dann eine weissgraue, bröcklich schieferige Masse; Versuche auf schwefelsaure Thonerde in diesem Material gerichtet, sollen ein negatives Resultat ergeben haben.

Proben des Kieses selbst, des Hangenden und des Liegenden wurden nun einer genaueren Untersuchung unterworfen, deren Resultat folgendes war: Im Kies zunächst zeigten sich bei der Untersuchung durch die Loupe kleine schwarze, mattglänzende Punkte; leider war es nicht möglich, dieselben abzukratzen und einer gesonderten Untersuchung zu unterwerfen. Wurde ein Stückchen Kies, welches solche Punkte enthielt, mit Salzsäure betupft, in den Platindraht gebracht und spectroskopisch untersucht, so zeigte sich eine vorübergehende aber deutliche Thalliumreaction, andere Theile des Kieses, an denen durch die Loupe keine schwarzen Punkte zu bemerken waren, auf dieselbe Weise behandelt, zeigten keine Reaction auf Tl. Sehr wahrscheinlich bestehen also die schwarzen Punkte direct aus Schwefelthallium; leider war es mir, wie gesagt, nicht möglich, bei der ausserordentlichen Kleinheit der schwarzen Pünktchen mir hierüber

völlige Gewissheit zu verschaffen, um so mehr, da das mitgebrachte Material zu allgemeineren Untersuchungen verwendet werden musste. Ich will übrigens hiermit durchaus nicht behaupten, oder nur als wahrscheinlich hinstellen, dass der Thalliumgehalt der Kiese *allein* an diese schwarzen Pünktchen gebunden sei, denn wenn auch mit punktfreien Kiespartikelchen im Spectralapparat keine directe Reaction erzielt wurde, so liess sich doch auch in dem Anschein nach völlig reinem Kies durch zweckmässige chemische Behandlung Tl unwiedersprechlich nachweisen.

Zur Nachweisung von Tl in den Kiesen überhaupt wurde das sehr fein gepulverte Mineral mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerieben und die überschüssige Schwefelsäure in einer Platinschale vollständig verdampft. Die trockne Masse wurde mehrfach mit kochendem Wasser ausgezogen und die braunen Filtrate gesammelt. Die zurückbleibende Masse bestand ausser wenig unzersetztem Material aus einem weissen Pulver, der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Baryt bestehend. In derselben waren aber durch den Spectralapparat und durch Schwefelwasserstoff Spuren von Blei nachzuweisen. Die vereinigten braunen Filtrate behandelte ich in der Kälte 36 Stunden lang mit blanken Zinkstreifen. Die Flüssigkeit hatte während dieser Zeit einen helleren Farbenton angenommen und auf dem Zink hatte sich eine nicht unerhebliche Menge messingglänzender, gelblicher Metallflitterchen abgelagert, die auf einem Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Eisen reagirte, in wenig Salpetersalzsäure gelöst wurden. Ein Tropfen dieser Lösung in den Platindraht gebracht, ertheilte der gewöhnlichen Gasflamme eine zuerst schön blaue, dann smaragdgrüne Färbung. Im Spectralapparat zeigte sie neben der langen und glänzend auftretenden Thalliumlinie deutlich das Chlorkupfer-Spectrum, völlig identisch mit einem zweiten zur Vergleichung bestimmten Spectrum von Chlorkupfer. Ein Theil der Lösung der Metallflitter in Salpetersalzsäure wurde mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt und in einem Porcellanschälchen zur Trockne verdampft. Mit heissem Wasser aufgenommen und mit Jod-

kalium versetzt, färbte sich die Flüssigkeit sofort gelb und schied schon nach kurzem Stehen verhältnissmässig reichliche Mengen Jodthallium ab, als solches durch die Färbung, die es der gewöhnlichen Gasflamme ertheilte und durch den Spectralapparat mit Leichtigkeit zu erkennen.

Die zersetzten mulmigen Kiese vom Carolinenglücker Erbstollen gaben, derselben Behandlung unterworfen, ein ganz ähnliches Resultat. Nur war hier die Menge des ausgeschiedenen schwefelsauren Baryts beträchtlich grösser, der Bleigehalt fehlte, Kupfer und Thallium wurden wie oben deutlich nachgewiesen, ersteres in beiden Fällen auch noch durch die Reaction gegen Blutlaugensalz.

Das schwerspäthige Hangende des Lagers wurde, da ich vermuthete, dass wenn Tl darin vorhanden sei, dasselbe als schwefelsaures Salz auftrete, behufs der Analyse nur sehr fein zerrieben und längere Zeit mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure ausgekocht. Die verschiedenen schwach gelblich gefärbten Filtrate wurden vereinigt und in einer Platinschale langsam zur Trockne verdampft; der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und am Platindraht in die Flamme gebracht, färbte dieselbe nicht; im Spectralapparat war dagegen ein zwar schwaches, aber deutlich charakterisirtes Aufblitzen der Thalliumlinie zu erkennen. Ich schlug nun einen andern Weg ein und schmolz etwa 20 Grm. der fein gepulverten Substanz mit der 4—5fachen Menge kohlensauren Kali-Natron. Die ausgelaugte und filtrirte Masse wurde mit Schwefelammonium versetzt und der hellbraun gefärbte Niederschlag mit Salpetersäure unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt. Es schied sich hierbei noch eine kleine Menge Barytsalz ab und in das Filtrat wurde ein kleiner Streifen blankes Zink gestellt; dasselbe bedeckte sich nach kurzer Zeit mit einer dünnen, sehr lose anhaftenden Metallhaut, die nach der Auflösung in verdünnter Schwefelsäure durch die gewöhnlichen Reagentien leicht als fast reines metallisches Tl erkannt werden konnte. Die auf diese Weise in dem schwefelsauren Baryt des Hangenden gefundene Thalliummenge war fast eben so gross wie die aus dem Kiese selbst erhaltene; es scheint also ein gewisser Zusammen-

hang des Vorkommens von Tl mit dem schwefelsauren Baryt in dem Lenneschiefer an dieser Stelle wenigstens erwiesen zu sein. Vielleicht wären die oben erwähnten und erwiesenen Thatsachen nicht ungeeignet, Schlüsse auf die Entstehung des Schwefelkieslagers von Meggen überhaupt ziehen zu lassen. Schon das geschichtete Vorkommen der Kiese und die ganzen Lagerungsverhältnisse weisen auf eine wässerige Bildung dieser grossen Erzlagerstätte hin. Ist die Bildung des Schwefelkieses nun auf wässerigem Wege erfolgt, so beruhte sie doch wahrscheinlich auf einer Reduction des schwefelsauren Salzes. Das Thallium, welches sich, wie ich später zeigen werde, nur schwierig aus seiner schwefelsauren Verbindung in die Schwefelverbindung umwandelt, unterlag dieser Reduction nur theilweise, ein Theil blieb mit dem schwefelsauren Baryt, der gar nicht reducirt wurde, als schwefelsaures Salz verbunden. Welcher Art der reducirende Einfluss gewesen sein mag, will ich dahingestellt sein lassen; um meine Ansicht zu erklären, nur eine Thatsache. Unterwirft man die drei fraglichen Salze, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Thalliumoxydul und schwefelsauren Baryt der gleichen reducirenden Behandlung, erhitzt man sie z. B. in einem Strom von HS, so geht der Eisenvitriol vollständig in Schwefeleisen über, das schwefelsaure Tl verwandelt sich nur zum Theil in Schwefelthallium, ein bedeutender Theil desselben bleibt als schwefelsaures Salz zurück und der schwefelsaure Baryt bleibt unverändert.

Das Liegende des Lagers, aus Kramenzel und Lenneschiefer bestehend, gab weder bei Behandlung der Probe mit concentrirter Schwefelsäure, noch beim Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali der vorher erwähnten Behandlung unterworfen, irgend eine Reaction auf Thallium.

Der Flugstaub sämmtlicher Schwefelsäurefabriken, die Meggener Kiese verarbeiten, der mir zur Untersuchung vorlag, hat sich bis jetzt als ziemlich bedeutend thalliumhaltig erwiesen, und zwar wenigstens in einem solchen Grade, dass ich nicht zweifle, dass man, wenn eine technische Anwendung es erheischte, das Metall bequem zu einem Zehntel seines

bisherigen Preises und in hinreichender Menge würde beschaffen können.

Der Flugstaub zeigt bei der Verarbeitung fast in allen Fällen ein gleichartiges und sehr interessantes chemisches Verhalten. An Farbe erhielt ich denselben von verschiedenen Fabriken ziemlich erheblich verschieden, von lichtgrau bis braunroth. Die rothen oder dunkelgraurothen Flugstaubsorten erwiesen sich in der Regel bedeutend thalliumreicher als die hellgrauen, bei letzteren war der Gehalt zuweilen bis auf $^1/_{20}$ p.C. herabgedrückt, während es bei ersteren, namentlich bei dem Oranienburger Staub oft 3,5 p.C. noch überstieg. Die wässerige Abkochung des Staubes reagirt immer mehr oder weniger sauer und ist meist von dunkelbrauner oder grünbrauner Farbe. Concentrirt man die Auflösung, so scheiden sich meist graue Krystallmassen ab, die als Hauptbestandtheil arsenige Säure enthalten. Höchst interessant ist das Verhalten der concentrirten Abkochung gegen starke Salzsäure. Dieselbe bewirkt nämlich einen ziegel- bis scharlachrothen Niederschlag, der sich beim Kochen mit purpurbrauner Farbe löst und beim Erkalten unverändert wieder abscheidet. Die Farbe des mehrfach mit concentrirtem HCl ausgewaschenen Niederschlags ist leuchtend scharlachroth; durch Wasser wird derselbe sofort zersetzt, färbt sich zuerst missfarbig braun, bildet eine bräunliche Lösung und einen weisslich gelben, käsigen Niederschlag von Chlorthallium, wie er in dem verdünnten Decoct durch Salzsäure direct zu entstehen pflegt. Die concentrirte Abkochung des Staubes bildet durch Zusatz von englischer SO_3 eine weisse feste Masse, die sich durch Kochen mit viel Wasser mit brauner Farbe löst. Ammoniak in geringer Menge zugesetzt, wirkt kaum sichtbar, in grossem Ueberschuss fällt es die Lösung braun. Ich bin noch damit beschäftigt, die Ursache dieser sonderbaren Erscheinungen zu erforschen und behalte mir vor, beim zweiten Theil meiner Arbeit meine Resultate mitzutheilen.

Bei der praktischen Verarbeitung des Flugstaubs halte ich folgenden Weg für den zweckmässigsten und billigsten. Der Staub wird mit reinem Wasser ohne Zusatz einer Säure

oder eines Alkalis wiederholt gehörig ausgekocht, die klare braune Flüssigkeit in grosse Kolben filtrirt und erkalten gelassen. Man setzt dann nicht zu wenig starke Salzsäure zu und schüttelt jeden Kolben heftig. Bei thalliumärmeren Staubsorten entsteht vor dem Schütteln gar kein Niederschlag und man glaubt ein völlig werthloses Material vor sich zu haben, bis man nach längerem heftigen Bewegen zu seiner Ueberraschung plötzlich einen gar nicht unbeträchtlichen Niederschlag von käsigem Chlorthallium entstehen sieht. Warm zu fällen, ist nicht anzurathen, da der Niederschlag dann erst nach längerer Zeit entsteht und durch sein langes Vertheiltbleiben in der Flüssigkeit die Decantation erschwert. Nach der Fällung wird die rothbraun gewordene Flüssigkeit decantirt, der Niederschlag auf grosse Filter gebracht und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das zuerst stark gefärbte Waschwasser völlig ungefärbt abläuft. Die noch feuchten Niederschläge werden dann in einer grösseren Porcellanschale vereinigt und zunächst zur Entfernung des vielen überflüssigen Wassers im Sandbade zur Trockniss gebracht, dann mit dem doppelten Gewicht englischer Schwefelsäure übergossen und auf freiem Feuer völlig zur Trockniss verdampft. Im Anfang entsteht beim Zusatz der Schwefelsäure leicht eine braune Färbung der Masse; dieselbe rührt wahrscheinlich von einem sauren Chlorür her, wenn man nicht annehmen will, dass sich die Salzsäure in Gegenwart des leicht oxydirbaren Thalliumoxydulsalzes durch Schwefelsäure zersetzt (wie etwa Jod- und Bromwasserstoffsäure), und so Veranlassung zur vorübergehenden Bildung von Thalliumoxydsalz giebt. Jedenfalls entfärbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder vollständig und die Schwefelsäure lässt sich, nachdem sämmtliche Salzsäure entwichen ist, ohne Verlust an Material abrauchen. Dampft man nicht völlig zur Trockniss ein und setzt dann wenig Wasser zu, so scheidet sich eine eiweissartig geronnene Masse von saurem schwefelsauren Thalliumoxydul aus, die erst durch längeres Kochen mit viel Wasser in Lösung zu bringen ist; dampft man dagegen vollständig zur Trockniss ab und erhitzt bis keine Schwefelsäure mehr entweicht, so löst sich der Rückstand

von einfach schwefelsaurem Thalliumoxydul verhältnissmässig leichter in viel Wasser, und kann dann in der später zu beschreibenden Weise zu metallischem Tl verarbeitet werden. Man könnte gegen die eben beschriebene Darstellungsweise zunächst einwenden, dass sie mit unvermeidlichen Verlusten von Chlorthallium verbunden sein müsste, da dasselbe in Wasser bei weitem nicht vollkommen unlöslich ist.

Darauf ist zu erwiedern, dass in der verhältnissmässig specifisch schweren wässerigen Lösung des Staubes bei Gegenwart von reichlich Eisenoxydsalz und überschüssiger Salzsäure das Chlorthallium wirklich fast vollkommen unlöslich ist, dass sich ferner auf andere Weise ohne ganz bedeutende Vermehrung der Kosten Tl aus der fraglichen Lösung schwer abscheiden lässt. Einerseits ist es nämlich fast unthunlich, sämmtliches Tl durch Zink aus dem wässerigen Decoct des Staubes zu fällen, da die reichliche Menge von arseniger Säure Veranlassung zur Bildung von enormen Mengen von Arsenwasserstoffgas giebt, ein Umstand, der gewiss keinem Chemiker besonders erfreulich ist, dann aber auch das Tl auf diese Weise nicht in metallischen Blättern, sondern in Gestalt eines schwarzen Pulvers, mit viel metallischem Arsen vermengt, ausgefällt wird und später ein ebenso complicirtes und Verlust bringendes Verfahren zu seiner Reinigung nothwendig macht, wie die directe Fällung mit Salzsäure; andrerseits lässt sich auch durch Jodkalium in der directen Lösung nicht zweckmässig operiren, da durch das Eisenoxydsalz eine grosse Menge freies Jod ausgeschieden wird und eine vorherige Reduction der Lösung mit schwefliger Säure, die nothwendig wäre, das Verfahren doch allzusehr complicirt machen würde. In das nach dem vorhergehenden Verfahren gewonnene Thalliumoxydul bringt man nun Streifen von Zinkblech und sieht bald, wie sich das ausgeschiedene metallische Tl in schönen breiten Blättern und glänzenden spitzen Nadeln auf demselben absetzt. War die Lösung nicht mehr sauer, so wird bei dem Process nur wenig Zink gelöst, kaum ein Sechstel von der Quantität des ausgeschiedenen Tl. Die ganze Ausscheidung des Tl ist in 10—15 Minuten beendet, die reichliche Thalliumschicht lässt sich von dem Zink unter

Wasser leicht ablösen und wie ein Papier von demselben aufrollen, so dass das Zink ohne bedeutendere anhaftende Mengen von Tl zurückbleibt. Erwähnenswerth ist es, dass das Tl auf der oberen Seite der Zinkstreifen sich meist in Nadeln mit einzelnen Blättern gemischt ablagert, während an der untern Seite fast immer nur breite stark glänzende Blätter auftreten, die etwas stärker am Zink zu haften pflegen. Enthielt die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Säure und ist daher die Wirkung des Zinks von mehr oder weniger bedeutender Wasserstoffentwicklung begleitet, so hebt sich die Thalliumschicht schon kurz nach ihrer Entstehung von den Zinkplatten ab und wird durch die Gasblasen an die Oberfläche der Flüssigkeit gebracht; es ist dann weit schwerer, die nun folgende durchaus nothwendige Vereinigung des Metalls zu festen Massen vorzunehmen, wie in neutraler Flüssigkeit. Die abgeschiedenen Metallhäute werden zunächst mit der Hand unter Wasser vereinigt und möglichst stark gepresst, dann auf den Amboss gebracht und durch kräftige Hammerschläge zu festen Würfeln verarbeitet und so der grösste Theil der eingeschlossenen Flüssigkeit entfernt. Die so hergestellten Thalliumwürfel zeigen bereits den Schnitt und die sonstigen physikalischen Eigenschaften des reinen Metalls. Bringt man einen Würfel in die Nähe des Ohrs, so hört man noch lange Zeit nach dem Hämmern ein lautes Knistern und Singen in demselben. Ich schrieb diess Geräusch ursprünglich einer Molekularveränderung zu, überzeugte mich aber bald, dass die wirkliche Ursache das Eingeschlossensein von Blasen von H sei, die ausserordentlich fest an dem ausgeschiedenen krystallisirten Tl haften und sich nun aus dem festgeschmiedeten Würfel zu befreien suchen; wirklich bedeckt sich auch ein solcher Würfel, in reines Wasser gelegt, schon nach kurzer Zeit mit Gasperlchen, die zuweilen selbst in Schnüren aufsteigen; übrigens ist das ganze Geräusch ganz analog dem, was man in Kohlengruben, in denen häufig schlagende Wetter auftreten, beobachtet, und das ebenfalls dem Entweichen eingesperrten Kohlenwasserstoffgases aus der festen Kohle zugeschrieben wird. Die Thalliumwürfel lassen sich mit Leichtigkeit be-

hufs ihrer schliesslichen Reinigung umschmelzen und in Stangen giessen. Ich bediente mich zu diesem Zwecke einer sechskanäligen eisernen Höllensteinform. Der sorgfältig getrocknete Metallwürfel wurde in einen bedeckten kleinen Porcellantiegel gelegt und über einem gewöhnlichen Gasbrenner geschmolzen. Es bildet sich dabei nur wenig braunes Thalliumoxyd, welches aber hinreicht, alle fremden Bestandtheile in die Schlacke überzuführen, so dass ein *vollkommen chemisch reines Thallium* resultirt. Ich fand diese Methode weit zweckmässiger, als das Schmelzen im Wasserstoffstrom oder unter Cyankalium, zumal da der Verlust ausserordentlich unbedeutend und das gebildete Thalliumoxyd leicht wieder zu verwenden ist. Absolut nothwendig ist es aber, das durch Zink aus der Lösung reducirte Tl gut zu vereinigen und stark zu hämmern; wollte man es sofort schmelzen, so würde das an der Oberfläche bedeutend oxydirte Metall durch das gebildete kaustische und kohlensaure Thalliumoxydul der Schmelzung so lange Hindernisse in den Weg legen, bis sich der grösste Theil des Metalls oxydirt hätte. Das in Stangen gegossene Tl wird in reines destillirtes Wasser gebracht, worin es sofort spiegelblank wird. Besser ist es noch, um Gewichtsverluste zu vermeiden, dasselbe in eine gesättigte Auflösung von reinem oder kohlensaurem Thalliumoxydul zu bringen, die man leicht durch Behandlung von frisch gefälltem und gewaschenem Tl mit reinem Wasser sich verschaffen kann. Auf diese Weise bleibt es vollständig unverändert und zeigt nach Monaten noch denselben starken Glanz wie kurz nach dem Schmelzen.

Verbindungen des Thallium.

Indem ich mir vorbehalte, über einige Eigenschaften des metallischen Tl, sein spec. Gew., sein Aequivalent, sein Verhalten bei der Elektrolyse meine Beobachtungen später folgen zu lassen, werde ich jetzt zunächst das Verhalten des Tl und seine Verbindungen mit einfachen Körpern, soweit ich dieselben untersucht habe, beschreiben und erst dann zu den Sauerstoffsalzen des Tl übergehen.

Verbindungen des Thallium mit Schwefel.

Das Tl scheint sich mit dem Schwefel zu 2 genau charakterisirten Verbindungen vereinigen zu lassen und zwar 1 Tl mit 1 S und 1 Tl mit 3 S, ausserdem lassen sich auch eine Menge intermediäre Producte, aus Verbindungen der beiden Schwefelungsstufen bestehend erhalten, und gerade die letzteren zeichnen sich, ähnlich wie die entsprechenden Chlorverbindungen durch deutliches und schönes Krystallisirtsein besonders aus. Die Verbindung von 1 Tl mit 1 S entsteht, wenn ein neutrales Thalliumoxydulsalz mit Schwefelammonium gefällt wird, oder auch wenn man 1 Aeq. S mit 1 Aeq. Tl zusammenschmilzt. Die Schmelzung des getrockneten Schwefelammonium-Niederschlags gelingt ziemlich schwierig. Die Hitze eines gewöhnlichen Gasbrenners reicht dabei nicht aus und man muss das Gebläse zu Hülfe nehmen.

Die resultirende Substanz ist schwarz, glänzend, spröde und von blättrigem Gefüge; sie zeigt deutlich krystallinische Structur, ohne dass sich deutliche Krystalle erkennen lassen; durch Kochen mit Wasser erleidet sie keine Veränderung, durch verdünnte Schwefelsäure wird sie unter starker Entwickelung von HS zu schwefelsaurem Thalliumoxydul gelöst. Das Product der Schmelzung von 16 S mit 204 Tl zeigte genau dasselbe Verhalten und dieselben Eigenschaften; es hat sich durch die Analyse als mit demselben identisch gezeigt. Behufs der Analyse wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure behandelt; es schied sich zuerst etwas Schwefel ab, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit leicht löste. Nach dem Verdünnen wurde die Flüssigkeit mit salpetersaurem Baryt gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, geglüht und gewogen. Ich fand hierbei die Beobachtung Werther's, dass sich Niederschläge schwer von thalliumhaltigen Flüssigkeiten befreien lassen, vollkommen bestätigt, das salpetersaure Thalliumoxydul haftete so ausserordentlich fest an dem schwefelsauren Baryt, dass erst nach wiederholtem Decantiren und stundenlangem Auswaschen mit kochendem Wasser das Ablaufwasser im Spectroskop nicht mehr auf Tl reagirte. Das Resultat der Analyse war folgendes:

1,328 Grm. Substanz gaben 0,706 schwefelsauren BaO,SO_3 0,0968 S, entsprechend 7,289 p.C.; die Berechnung der Formel von TlS (Aeq. des Tl = 204) verlangt 7,272 p.C.

Fällt man das sogenannte Thalliumsesquichlorid (in Wahrheit eine Verbindung von TlCl mit $TlCl_3$ in wechselnden Verhältnissen) mit Schwefelammonium, so erhält man einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag, der nach dem Trocknen viel leichter zum Schmelzen zu bringen ist, wie TlS, die geschmolzene Masse krystallisirt deutlich in grossen, grauschwarzen, glänzenden, säulenförmigen Krystallen. Der Körper entwickelt in der Kälte fast gar nicht, jedenfalls nur sehr langsam durch verdünnte Schwefelsäure Schwefelwasserstoff, in der Wärme entwickelt sich das Gas langsam und in grossen Blasen. Acusserlich ganz ähnliche Verbindungen entstehen, wenn man Tl mit mehr wie einem und weniger wie 3 Acq. Schwefel zusammenschmilzt. Die Schmelzung erfolgt auch hier sehr leicht und liefert schön krystallisirte, aber verschieden zusammengesetzte Producte. Leitet man auf trocknes TlO_3 einen Strom von HS, so entzündet sich das letztere augenblicklich unter schwacher Explosion. Nimmt man die Operation im Rose'schen Reductionstiegel vor und erhitzt bis zum Schmelzen, so bildet sich ebenfalls ein dem oben beschriebenen ähnliches Product und nicht TlS_3. Das überschüssig entweichende Gas verbrennt dabei auch bei ganz langsamem Strom immer mit grüner Flamme. Ein orangenfarbenes Sulfid, wie Böttger es beschreibt, gelang mir auf keine Weise darzustellen. Kochte ich eine neutrale Thalliumoxydullösung mit unterschwefligsaurem Natron, so blieb sie völlig unverändert, wurde die Lösung angesäuert, so entstand eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, der sich nach dem Filtriren thalliumfrei erwies, in alkalischer Lösung entstand nach längerem Kochen ein schwarzes, krystallinisches Pulver von TlS. Die Lösung des sogenannten Sesquichlorids in heissem Wasser wurde durch unterschwefligsaures Natron auch in neutraler Lösung unter Schwefelabscheidung reducirt, bei Zusatz einer Base fiel ebenfalls wenig schwarzes Schwefelmetall. Eine TlO_3-Lösung endlich mit NaO,S_2O_2 behandelt, schied nur

mehr Schwefel ab, wurde aber ebenfalls selbst in alkalischer Lösung nie gelb oder roth gefällt. Das nach einer der vorher angegebenen Darstellungsweisen erhaltene krystallisirte Schwefelmetall war nicht constant zusammengesetzt, sondern bestand aus wechselnden Mengen $TlS + TlS_3$, wie verschiedene Analysen mit völlig gleich aussehendem, aber von verschiedenen Darstellungen herrührenden Material gezeigt haben. Die Analyse wurde auf dieselbe Weise wie die erste ausgeführt; das Resultat war folgendes:

1,230 Grm. Substanz gaben 1,096 BaO,SO_3, entsprechend 0,1504 S oder 12,227 p.C.

Die Zahlen führen auf die Formel $3TlS_3 + 5TlS$, welche verlangt

		Ber.	Gef.
4Tl	816	87,931	—
7S	112	12,069	12,227
	928	100,000	

Ein Material einer anderen Darstellung gab folgendes Resultat:

2,184 Grm. Substanz gaben 2,164 BaO,SO_3 entsprechend 0,2969 S oder 13,594 p.C., die Zahlen führen auf die Formel TlS_2 oder $TlS_3 + TlS$, welche verlangt 13,559 p.C.

		Ber.	Gef.
Tl	204	86,441	—
2S	32	13,559	13,594
	236	100,000	

Eine constante Schwefelungsstufe des Tl von der Formel TlS_3 habe ich bis jetzt nur erhalten, wenn ich Tl mit reichlich überschüssigem Schwefel zusammenschmolz und den überschüssigen Schwefel bei Luftabschluss verdampfte; das erhaltene Product ist vollständig amorph und bei gewöhnlicher Sommertemperatur weich und wie Pech zu Fäden ziehbar, dem amorphen Schwefel äusserst ähnlich, aber vollkommen schwarz.

Bei einer Temperatur unter 12° C. verwandelt es sich in eine harte, spröde, schwarze Masse von glasglänzendem Bruch, wie Obsidian oder Asphalt. Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nur wenig ein, in der Wärme löst sie die Substanz allmählich und ohne Abscheidung von Schwefel. Mit

TlS zusammengeschmolzen, giebt sie ein krystallisirendes Schwefelmetall von dem Aussehen der eben erwähnten intermediären Producte. Durch Schwefelkohlenstoff lässt sich weder aus dieser noch aus den intermediären Schwefelungsstufen Schwefel ausziehen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,860 Grm. Substanz gaben 1,228 BaO,SO_3, entsprechend 0,168 Schwefel oder 19,534 p.C.

Die Berechnung der Formel TlS_3 verlangt 19,048 p.C. S.

Das Verhalten einer TlO_3-Lösung bei Gegenwart von Ammoniaksalzen gegen Schwefelammonium werde ich später anzugeben Gelegenheit haben. Alle Schwefelverbindungen des Tl werden beim Glühen im Wasserstoffstrom zersetzt; die unter 2 und 3 geben auch beim Erhitzen in der zugeschmolzenen Glasröhre einen Schwefelring.

Verbindungen des Thallium mit Selen.

Das Tl kann sich mit dem Selen ebenfalls in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Ich habe diese Verbindungen bis jetzt nur durch directe Vereinigung der beiden Körper dargestellt, zweifle aber nicht, dass sie auch durch Fällung von Thalliumsalzen durch Selenalkalien herzustellen sind. 1 Aeq. Se mit 1 Aeq. Tl vereinigt sich leicht, aber ohne Feuererscheinung. Das Product schmilzt schon bei ziemlich niedriger Temperatur und zieht sich beim Erstarren sehr stark zusammen, so dass die Masse beim Umkehren des erkalteten Tiegels herausfällt. Es ist schwarz, von schlackig blasiger Beschaffenheit, hart, spröde und ohne krystallinische Textur; die frischen muschligen Bruchflächen zeigen äusserst lebhaften Metallglanz, dann sofort schön gelbe, violette und blaue Anlauffarben; längere Zeit an der Luft aufbewahrt, wird der Körper missfarbig grau. Gegen Wasser verhält er sich indifferent.

Von verdünnter Schwefelsäure wird er in der Kälte kaum angegriffen, in der Wärme löst er sich langsam unter Selenwasserstoffentwickelung. Schmilzt man Tl mit mehr wie 1 und weniger wie 3 Aeq. Se zusammen, so erfolgt die Vereinigung mit grosser Lebhaftigkeit. Die geschmolzene Masse,

die sich ebenfalls beim Erkalten zusammenzieht, ist grauschwarz und krystallisirt in strahlig gruppirten schön säulenförmigen Krystallen; sie ist im äusseren Ansehen dem Spiessglanz sehr ähnlich und zeigt keine Anlauffarben, im Gegentheil halten sich die glänzenden Krystallflächen sehr lange unverändert an der Luft. Von verdünnter SO_3 wird diese Verbindung selbst bei längerem Kochen gar nicht angegriffen; concentrirte SO_3 wirkt in der Kälte sehr wenig oder gar nicht ein, in der Wärme entwickelt sich SO_2, rothes Se scheidet sich ab und die Flüssigkeit färbt sich grün. Ich habe bis jetzt keine bestimmt charakterisirte Verbindung $TlSe_3$ erhalten können. Schmilzt man Tl mit überschüssigem Se, so ist es fast nicht möglich, den Ueberschuss vollständig abzurauchen; es entstehen dann Verbindungen, die lagenweise im Ansehen verschieden sind und bei denen man nicht sicher ist, ob nicht freies, ebenfalls krystallinisch erstarrendes Se mit vorhanden ist.

Thallium und Phosphor.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, eine bestimmte Verbindung von Phosphor und Thallium darzustellen. Da Lamy angeführt hatte, das Tl vereinige sich direct mit P, so versuchte ich zuerst, die äquivalenten Mengen der beiden Elemente durch Schmelzen im wohlverschlossenen Tiegel zu vereinigen. Nachdem ich die Substanzen etwa 20 Minuten lang über der directen Gasflamme erhitzt und den Tiegel völlig hatte erkalten lassen, öffnete ich denselben, worauf sofort die ganze Masse anfing zu brennen und den Tiegel mit einer schneeartigen Substanz, in der sich gelbbraune Flecken zeigten, füllte. Jeder neue Versuch, den nun ganz kalten Tiegel zu öffnen, hatte denselben Erfolg, selbst am folgenden Morgen fing die Masse beim Luftzutritt sofort zu rauchen und nach wenigen Augenblicken mit Flamme zu brennen an. Ich glaubte, in dem Phosphorthallium eine selbstentzündliche Substanz gefunden zu haben, fand aber nach vorsichtiger Wegräumung der weiss und bräunlichen Masse, die nur Spuren von Tl und wesentlich Phosphorsäure enthielt, dass das angewandte Tl selbst gar nicht angegriffen war und selbst an

der Oberfläche kein Phosphorthallium gebildet hatte. Es löste sich vollständig und ruhig in verdünnter SO_3, ohne Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln und ohne phosphorsaures Salz zu bilden. Die grosse Leichtentzündlichkeit des im Tiegel verbliebenen P hatte also wahrscheinlich nur ihren Grund in einer geringen Verunreinigung desselben mit Tl oder einer Oxydationsstufe desselben. Ebensowenig führte ein zweiter Versuch zum Ziel, bei dem ich kleine Stückchen Phosphor in geschmolzenes Tl eintrug. Die Masse wurde unter Verbrennung des P explosionsartig herausgeschleudert und das Tl hatte keine Spur P aufgenommen. Auch in einem Strom von CO_2 gelang es mir nicht Tl und P direct zu vereinigen.

Ich versuchte nunmehr phosphorsaures Thalliumoxydul durch Kohle zu reduciren und wählte zu diesem Zweck das basische Salz $3TlO.PO_5$, dessen Darstellungsweise ich später angeben werde. Das Salz wurde mit feingepulverter Holzkohle innig gemengt und im verschlossenen Tiegel zuerst über der gewöhnlichen Gasflamme und zuletzt über dem Gebläse erhitzt. Das schwarze Pulver sah völlig unverändert aus und entwickelte weder mit Wasser noch selbst beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Phosphorwasserstoffgas; war also hier ein Phosphorthallium entstanden, so musste dasselbe äusserst schwer durch Säuren zersetzbar sein, und konnte in dem Gemenge mit Kohle nicht nachgewiesen werden. Dasselbe dreibasisch phosphorsaure Salz erhitzte ich in einem Strom von reinem H. Das Salz schmolz zunächst zu einer gelblichen Flüssigkeit, die sich allmählich dunkler und schliesslich fast schwarz färbte. Phosphorwasserstoffgas wurde weder hierbei noch bei der späteren Behandlung des schwarzen Inhalts der Kugelröhre mit Salzsäure entwickelt; letztere färbte das Product sofort weiss durch Abscheidung von Chlorthallium, ohne überhaupt ein Gas zu entwickeln. Durch molybdänsaures Ammoniak liess sich in der Flüssigkeit viel unzersetzte Phosphorsäure nachweisen. Mit Sicherheit steht also die Existenz eines Phosphorthalliums noch nicht fest; ich beabsichtige noch zu versuchen, ob sich ein solches durch Ueberleiten von Phosphordampf

über geschmolzenes Tl oder durch Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas auf die Oxyde des Tl oder auf Chlorthallium wird darstellen lassen.

Die Verbindungen des Tl mit den Halogenen wollen wir bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen mit abhandeln.

Thallium und Arsen.

Gleiche Aequivalente Tl und As vereinigen sich beim Schmelzen sehr leicht; die geschmolzene Masse entwickelt anhaltend Arsendampf und im obern Theil des Tiegels setzt sich sublimirtes Arsen ab.

Die Legirung krystallisirt deutlich und die schwarzgrau glänzenden Krystallflächen laufen an der Luft nicht an. Ausserdem ist die Legirung sehr weich und leicht mit dem Messer zu schneiden. Die frische Schnittfläche ist silberweiss, läuft aber bald an der Luft messinggelb und dann blau an. Behandelt man die Legirung mit verdünnter SO_3, so entwickelt sie reichlich und schon in der Kälte Arsenwasserstoff; es scheidet sich dabei ein dunkelbraunes Pulver, entweder aus metallischem As oder aus festem Arsenwasserstoff bestehend ab. Tl mit wenig (2—3 p.C.) As verhält sich geschmolzen ganz wie reines Tl; es ist weich, leicht zu schneiden und läuft an der Luft rasch an.

Thallium und Antimon.

Gleiche Aequivalente schmelzen leicht zusammen. Die Legirung ist äusserst hart, krystallinisch, von grauem Bruch und spröde, letzteres aber weniger wie Antimon. Mit verdünnter SO_3 entwickelt sie schon in der Kälte leicht Antimonwasserstoffgas, an seinem Geruch und an seinem Verhalten zu Metallsalzen zu erkennen.

Thallium und Zink.

Gleiche Aequivalente durch Schmelzen vereinigt, erstarren über dem Siedepunkt des Quecksilbers. Die Legirung haftet ziemlich fest am Tiegel (zieht sich also beim Erstarren im Gegensatz zu andern Thalliumlegirungen nicht sehr zusammen). Sie ist weich wie Tl, leicht mit dem Messer

zu schneiden. Gegossene Stangen knirschen beim Biegen wie Zink. Verdünnte SO_3 löst die Legirung leicht und vollständig unter Entwickelung von H.

Thallium und Cadmium.

Gleiche Aequivalente zeigen geschmolzen einen Erstarrungspunkt von 184° C. Die Legirung ist feinkörnig krystallinisch, silberweiss und mit dem Messer zu schneiden, doch härter wie TlZn. Mit verdünnter SO_3 entwickelt sie, schwerer wie dieses, H, löst sich aber doch ganz auf.

Thallium und Wismuth.

Gleiche Aequivalente schmelzen leicht zusammen und erstarren bei 170° C. zu röthlich grauen Krystallen. Die Legirung ist weich, auf frischen Schnittflächen silberglänzend und gelbanlaufend. Eine Legirung von 6 Th. Tl, 6 Th. Bi und 1 Th. Cd erstarrt bei 134° C., sie zeigt beim Ausgiessen der geschmolzenen Masse die prachtvollsten Anlauffarben in gelb, blau und purpurviolett, ist hart und spröde, im frischen Bruch hellgrau und feinkörnig krystallinisch. Die Legirung von Tl und Bi entwickelt mit verdünnter SO_3 langsam, in der Wärme rascher Wasserstoffgas.

Thallium und Blei.

In gleichen Aequivalenten zusammengeschmolzen bilden sie eine sehr weiche Legirung von der Farbe des Pb; sie ist nicht krystallinisch und haftet äusserst fest am Tiegel. Der Erstarrungspunkt liegt über 250° C. Verdünnte SO_3 greift darin nur das Tl an und entwickelt H. Salpetersäure löst sie leicht und vollständig. Eine Legirung von 6 Th. Bi, 6 Th. Pb, 1 Th. Tl erstarrt bei 130° C. Sie ist stark glänzend, etwas krystallinisch; etwas härter wie die Legirung von Tl, Bi und Cd.

Thallium und Zinn.

Die Legirung von gleichen Aequivalenten beider Metalle ist schwer schmelzbar, weiss, ziemlich wenig ductil, mit dem Messer schwer zu schneiden, auf frischen Schnittflächen auch nach längerer Zeit nicht anlaufend und nicht spröde. Mit

verdünnter SO_3 entwickelt sie selbst in der Wärme sehr langsam Wasserstoff.

Eine Legirung von 2 Bi, 1 Tl, 1 Sn (Rose's Gemisch, aber statt des Pb Tl) erstarrt bei 115° C. Die Legirung zieht sich beim Erstarren stark zusammen, ist ziemlich hart, hellgrau bis weiss und feinkörnig krystallinisch.

Thallium und Kupfer.

Gleiche Aequivalente vereinigen sich unter Borax erst bei beginnender Weissgluth. Die Legirung ist lichtmessinggelb, weich, mit dem Messer zu schneiden und auf frischen Schnittflächen gelb bis röthlichgelb anlaufend. Verdünnte SO_3 greift darin nur Tl an. Wenig concentrirte NO_5 löst sie leicht und vollständig mit blauer Farbe, während sich Krystalle des schwerlöslichen salpetersauren Thalliumoxyduls ausscheiden.

Thallium und Quecksilber.

Das Amalgam wurde neulich schon von Regnault untersucht, der fand, dass es sich elektropositiv gegen Tl verhielt. Ich fand, dass gleiche Aequivalente Tl und Hg sich ziemlich leicht vereinigen und ein leichtschmierendes Amalgam von butterweicher Consistenz bilden; dasselbe bleibt an der Luft völlig unverändert.

Thallium und Aluminium.

Gleiche Aequivalente der Metalle schmelzen unter Borax erst in der Weissgluth. Die Legirung ist zäh, zerreissbar und nicht krystallinisch; sie ist sehr weich, noch leichter wie reines Tl mit dem Messer zu schneiden. Beim Erhitzen unter Luftzutritt entzündet es sich nicht, sondern oxydirt sich allmählich zu einem braunen Product, welches Thalliumoxyd (TlO_3) und Thonerde enthält. Verdünnte SO_3 greift es nur schwierig an.

Thallium und Magnesium.

Die Legirung wurde auf meine Veranlassung und durch die Vermittelung des Herrn Schering hier in einer grösseren englischen Magnesiumfabrik hergestellt und zu Drath gezogen.

Ich beabsichtigte damit womöglich ein sehr intensiv grün brennendes Material zu erzielen, das vielleicht technisch benutzbar gewesen wäre. Der Draht aus 50 p.C. Tl und 50 p.C. Mg bestehend, entzündete sich an der Flamme ziemlich leicht und brannte vollständig mit der Farbe des gewöhnlichen Magnesiumdrahtes weiter. Er verbreitete beim Brennen einen dicken schwarzen Rauch von TlO_3 und hinterliess ein weisses Magnesiaskelet. Uebrigens ist die Legirung an der Luft weit weniger haltbar, wie reines Mg; sie wird missfarbig grau und bedeckt sich mit feuchtem, ätzenden Thalliumoxydul.

Thallium und Natrium.

Gleiche Aequivalente beider Metalle vereinigen sich im bedeckten Tiegel in der Wärme leicht, aber ohne Feuererscheinung. Die Legirung ist deutlich krystallisirt und silberweiss glänzend; an der Luft zerfliesst sie äusserst leicht zu einer ausserordentlich ätzenden und die Haut stark corrodirenden Flüssigkeit von Thalliumoxydulnatron. In Wasser geworfen findet stürmische Wasserstoffentwickelung statt. Einige Mal verpufften die Gasblasen mit gelber Flamme ohne entzündet zu sein, wahrscheinlich weil etwas unverbunden gebliebenes Natrium an der Oberfläche des Wassers sich abgelöst hatte und durch die durch die aufsteigenden Gasblasen hervorgebrachte Reibung entzündet worden war. Die Legirung lässt sich übrigens unter Steinöl aufbewahren, ohne dass die Krystallflächen anlaufen, während reines Tl von Steinöl ziemlich stark angegriffen wird.

Thallium und Kalium.

Die Vereinigung der beiden Metalle erfolgte unter schwacher Feuererscheinung. Im Uebrigen verhält sich die Legirung fast vollständig wie TlNa. Sie zerfliesst ebenso an der Luft und ist entschieden krystallinisch. Auch diese Verbindung zersetzt kaltes Wasser mit grosser Heftigkeit. Unter Steinöl aufbewahrt läuft sie rasch an und ertheilt demselben eine dunkelbraune Färbung.

Wenn auch bis jetzt noch von keiner dieser Legirungen eine directe technische Anwendung zu hoffen steht, so bleibt doch zu untersuchen, ob nicht kleine Thalliumzusätze zu gewissen Metallcompositionen von Vortheil sein könnten, namentlich da sich gezeigt hat, dass Tl allen Metallen, denen es zugesetzt wird, eine bei weitem grössere Weichheit und namentlich Ductilität verleiht. Ausserdem ist vielleicht das Thalliumamalgam zum Bestreichen der Reibzeuge bei Elektrisirmaschinen zu verwenden.

Bevor ich zur Beschreibung der von mir dargestellten Thalliumoxydul- und Thalliumoxydsalze übergehe, will ich das Verhalten beider gegen die wichtigsten Reagentien zusammenstellen und kurz die in den meisten Fällen brauchbaren analytischen Bestimmungsmethoden angeben.

Verhalten der Thalliumoxydulsalze.

Gegen Ammoniak: Keine Fällung.

Gegen HS: Keine Fällung.

Gegen NH_4S,HS: Schwarze Fällung von Einfachschwefelthallium.

Gegen HCl: Weisse käsige Fällung von Chlorthallium, in Ammoniak und Salpetersäure schwer löslich.

Gegen Jodkalium: Gelbe Fällung von Jodthallium, sehr schwer löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels in verdünnten alkalischen und sauren Lösungen, etwas leichter in reinem Wasser.

Gegen phosphorsaures Natron: Keine Fällung, bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak entsteht nach kurzer Zeit eine Krystallausscheidung, die sich rasch vermehrt und sehr bald das ganze Gefäss mit einem dicken Brei nadelförmiger Krystalle von $3TlO,PO_5$ füllt; der Niederschlag ist in der geringsten Menge von Ammoniaksalzen leicht löslich.

Gegen Cyankalium: Keine Fällung.

Gegen Rhodankalium: Weisser käsiger Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Kochen löslich, aus der Lösung scheiden sich grosse Krystalle des Doppelsalzes aus.

Gegen Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Nitroprussidnatrium: Keine Fällung.

Gegen chromsaures und saures chromsaures Kali: Gelbrothe Fällung von chromsaurem Thalliumoxydul, in Essigsäure und Ammoniak unlöslich, durch HCl mit grüner Farbe und weissem Bodensatz gelöst.

Alle Thalliumoxydullösungen gehen durch Kochen mit Königswasser leicht und ganz vollständig in Oxydlösungen über. Salpetersäure allein bewirkt gar keine Oxydation. Rauchende Salpetersäure oxydirt nach Maassgabe ihres Gehalts an salpetriger Säure.

Verhalten der Thalliumoxydlösungen.

Gegen Ammoniak: Neutrale Thalliumoxydlösungen werden durch Ammoniak vollständig gefällt; der braune Niederschlag besteht aus TlO_3. Ammoniaksalze lösen denselben vollständig auf. Setzt man zu einem durch Ammoniak gefällten Thalliumoxydsalz HCl bis zur Lösung des Niederschlags, dann wieder Ammoniak und von Neuem HCl, so fällt nun durch Ammoniak ein schneeweisses, schweres, sandiges Krystallpulver, aus $TlO_3,3NH_3$ bestehend, durch viel Wasser wird die Verbindung vollständig unter Abscheidung von braunem Thalliumoxyd zersetzt, mit Alkohol dagegen lässt sie sich auswaschen und unzersetzt bei 100° C. trockuen.

Gegen HS: Die Lösung wird durch Schwefelausscheidung getrübt und zu Oxydulsalz reducirt.

Gegen NH_4S,HS: Die neutrale Lösung wird wie durch Ammoniak braun gefällt. Die Lösung des Ammoniaksalzes $TlO_3,3NH_3$ giebt durch Schwefelammonium nur eine Trübung, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder zu lösen scheint.

Gegen HCl: Keine Reaction.

Gegen Jodkalium: Es wird gelbes Jodthallium gefällt und gleichzeitig freies Jod ausgeschieden; in concentrirten Lösungen erscheint die Fällung schwarz, Schwefelkohlenstoff löst aus dem Niederschlag Jod mit violetter Farbe auf und hinterlässt gelbes Schwefelthallium.

Gegen phosphorsaures Natron: Voluminöser, gelblich weisser Niederschlag, beim Kochen unter Abscheidung von braunem Thalliumoxyd zersetzt.

Gegen Cyankalium: Keine Reaction.

Gegen Rhodankalium: Gelber Niederschlag, aus der braunroth gewordenen Flüssigkeit sich langsam absetzend; in stark saurer Lösung stürmische Gasentwickelung unter Entwickelung von schwefliger Säure und Blausäure. Schliesslich derselbe gelbe Niederschlag.

Gegen Ferrocyankalium: Gelber Niederschlag mit einem Stich ins Grünliche, in verdünnter NO_5 und in Ammoniak unlöslich.

Gegen Ferridcyankalium: In verdünnten Lösungen keine Reaction.

Gegen Nitroprussidnatrium: Keine Reaction.

Gegen chromsaures und saures chromsaures Kali: Dunkelgelbrother Niederschlag, erst nach längerer Zeit und in verdünnten Lösungen gar nicht entstehend.

Gegen Oxalsäure: In concentrirter Lösung Niederschlag von schwerem, weissen Krystallpulver.

Gegen Eisenvitriol: Die Lösung des Chlorides $TlCl_3$ wird beim Kochen langsam reducirt; lässt man sie, bevor die Reduction vollständig vollendet ist, erkalten, so scheiden sich perlmutterglänzende, gelbe Blätter einer Verbindung von TlCl mit $TlCl_3$ aus. Beim längeren Kochen mit grossem Ueberschuss wird sie vollständig zu TlCl reducirt.

Gegen Zinnchlorür: Reduction und weisse Fällung von TlCl.

Zur quantitativen Bestimmung des Tl sind verschiedene Verbindungen desselben geeignet. Man kann dasselbe wägen als Thalliumoxyd (TlO_3), als schwefelsaures Thalliumoxydul, als Jodthallium, als Thalliumplatinchlorid und als chromsaures Thalliumoxydul. Für die sicherste und in den meisten Fällen anwendbare Bestimmung halte ich die Wägung als schwefelsaures Thalliumoxydul; sie ist überall anwendbar, wo man das Tl aus seinen Verbindungen durch NH_4S,HS abscheiden kann; man braucht nur den Schwefelammoniumniederschlag nebst der Asche des Filters, bei dessen vorsichtiger Verkohlung und Einäscherung unter Mitwirkung von rauchender Salpetersäure nichts verloren geht, mit starker

NO_5 unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter SO_3 im gewogenen Platintiegel zu verdampfen und längere Zeit zu glühen. Das schwefelsaure Thalliumoxydul ändert selbst bei stundenlangem Glühen im Platintiegel sein Gewicht fast gar nicht und giebt bei der Bestimmung ausserordentlich scharfe Resultate. Die Bestimmung als Jodthallium ist ebenfalls häufig indicirt; dieselbe ist bei genügender Vorsicht hinreichend genau, hat nur den Uebelstand, dass das Jodthallium in reinem Wasser erheblich leichter löslich ist wie in Jodkaliumlösung und dass daher bei längerem Auswaschen des Niederschlags sich schliesslich das Filtrat fast immer trübt. Man kann diesen Uebelstand theilweise vermeiden durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zum Waschwasser. In schwach essigsaurer Lösung ist das Jodthallium unlöslicher wie in reinem Wasser. Bei der Bestimmung als Thalliumoxyd (TlO_3) habe ich selten genaue Resultate erhalten, sei es nun, dass dasselbe, wie Werther angiebt, sich beim scharfen Trocknen theilweise reducirt oder dass es das letzte Atom Wasser hartnäckig festhält. Die Bestimmung als chromsaures Thalliumoxydul lässt sich ebenfalls häufig anwenden und giebt bei gehöriger Vorsicht hinreichend scharfe Resultate. Die Fällung muss in neutraler, schwach essigsaurer oder schwach ammoniakalischer Lösung geschehen, auch ganz verdünnte NO_5 beeinträchtigt dieselbe nicht. Das chromsaure Thalliumoxydul lässt sich unzersetzt schmelzen und zeigt in geschmolzenem Zustand ein sehr constantes Gewicht. Sind keine Kali- oder Ammoniaksalze vorhanden, so ist die Bestimmung als Thalliumplatinchlorid sehr genau. Man braucht hier von der Schwerlöslichkeit des Chlorthalliums nichts zu fürchten, da sogar trocknes Chlorthallium beim Uebergiessen mit überschüssigem $PtCl_2$ vollständig in Thalliumplatinchlorid übergeht, wie die mikroskopische Untersuchung des Niederschlags leicht zeigt. Die Trennung des Tl von den verschiedenen Körpern werde ich bei der Analyse der entsprechenden Verbindungen mit angeben.

(Fortsetzung folgt.)

XV.

Ueber die Zersetzung der schwefelsauren Salze bei hoher Temperatur.

Von

Boussingault.

(Compt. rend. t. **64**, p. 1160.)

Man ist allgemein der Ansicht, dass die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden durch die Einwirkung der Rothglühhitze nicht zersetzt werden. In Nachstehendem aber werde ich Versuche anführen, die beweisen, dass diese Annahme nicht vollständig richtig ist. So wird z. B. schwefelsaurer Kalk schon bei einer Temperatur zersetzt, die wenig höher als die ist, bei welcher der kohlensaure Kalk die Kohlensäure abgiebt. Ebenso wird durch starkes Erhitzen die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen mit Magnesia, Bleioxyd, Strontian und Baryt ausgetrieben. Hierbei ist eine höhere Temperatur erforderlich als die, bei welcher die freie Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure zerlegt wird.

Bei meinen Versuchen bediente ich mich theils des Bunsen'schen Gasgebläses, theils wendete ich den Sehloesing'schen Ofen an, mit welchem letzteren man die Temperatur des schmelzenden Eisens erreichen kann.

Die schwefelsauren Salze wurden in kleinen Platintiegeln erhitzt, die entweder mit einem blos aufgelegten oder mit einem übergreifenden Deckel verschlossen waren. Ich führe diess deshalb an, weil es schien, dass bei der Zersetzung gewisser Sulfate der Zutritt und die Erneuerung der Luft, ebenso wie bei der Verflüchtigung der schwefelsauren Alkalien, von bedeutendem Einfluss ist.

Schwefelsaurer Kalk. Zu den Versuchen wurde reiner Gypsspath verwendet.

I. 0,500 Grm. wurden 20 Minuten vor dem Gasgebläse erhitzt und gaben

Kalk . . .	0,163 Grm.
Berechnet . .	0,1628 „

Das Sulfat war zuvor geschmolzen.

Beim Zusatz von wenig Wasser erhitzte sich der Kalk. Die Lösung in Salzsäure wurde durch Chlorbaryum nicht getrübt.

II. 2 Grm. schwefelsaurer Kalk, die berechnet 0,6512 Grm. Kalk enthielten, wurden im Schloesing'schen Apparat erhitzt.

Nach 10 Minuten langem Erhitzen wog der Rückstand 0,700 Grm.
Nach abermals 10 Minuten Erhitzung . . . . . 0,652 „

Das Product war ebenso wie im ersten Versuche reiner Kalk.

Schwefelsaure Magnesia. Gay-Lussac hat beobachtet, dass wenn man schwefelsaure Magnesia bis zur Kirschrothgluth erhitzt, dieselbe nach dem Auflösen immer Flocken von Magnesia hinterlässt und glaubte, dass diese Menge constant sei. Das Folgende zeigt, dass die letztere Annahme nicht richtig ist.

I. Es wurden vor dem Gasgebläse erhitzt

Schwefelsaure Magnesia 0,500 Grm.
Der Rückstand wog . . 0,167 „
Berechnet . . . . . 0,1667 „

In der salzsauren Lösung der Magnesia liess sich keine Schwefelsäure nachweisen.

II. 0,304 Grm. schwefelsaure Magnesia wurde vor dem Gebläse bei offenem Tiegel erhitzt. Die Substanz schmolz zuerst, blähte sich durch entweichendes Gas auf und wurde dann wieder dicht. Nachdem der Tiegel $^1/_4$ Stunde bei Weissgluth erhitzt worden war, wog der Rückstand 0,101 Grm., während die berechnete Menge 0,1013 Grm. war.

Die erhaltene Magnesia war frei von Schwefelsäure.

III. 1,971 Grm. wurden im Schloesing'schen Apparat bei offenem Tiegel erhitzt. Nach 8 Minuten wog der Rückstand 0,654 Grm., während die Berechnung 0,6569 Grm. fordert.

Die hierbei erhaltene Magnesia war zusammen gesintert und nahm nur langsam Wasser auf.

Durch verdünnte Salzsäure wurde sie gelöst. Die Lösung war frei von Schwefelsäure. Die langsame Wasseraufnahme der Magnesia rührt jedenfalls von der hohen Temperatur her, der sie ausgesetzt war. Die Temperatur war höher als die

des schmelzenden Eisens, denn eine von den eisernen Stützen, welche den Platintiegel trugen, schmolz durch.

Schwefelsaurer Strontian.

I. 0,400 Grm. enthaltend 0,2257 Grm. Strontian, wurden 10 Minuten im Schloesing'schen Apparat erhitzt. Der Rückstand wog 0,247 Grm., nach 20 Minuten weiterem Erhitzen 0,226 Grm., diess ist zufällig die berechnete Menge. Nach abermaligem Erhitzen wog der Tiegel 0,219 Grm. und bei weiterem Erhitzen 0,216 Grm. Es hatten nach halbstündigem Glühen 0,226 Grm. 0,01 Grm. verloren. Dieser Verlust rührt von dem Verdampfen eines Theils des Strontians her. Der Rückstand war grünlich, gesintert und erhitzte sich beim Befeuchten mit Wasser stark. Die salzsaure Lösung enthielt keine Spur von Schwefelsäure.

II. 0,421 Grm. schwefelsaurer Strontian wurden 10 Minuten lang erhitzt.

Der Rüchstand wog . . . 0,403 Grm.
Nach 15 Minuten Erhitzung 0,220 „ ,

also fast 0,02 Grm. weniger als die Berechnung fordert.

Der Strontian war krystallinisch, mit einem Stich ins Grünliche. Der Platintiegel war schwach angegriffen. Die salzsaure Lösung zeigte durch eine schwache Gelbfärbung die Gegenwart des Platins. Sie war frei von Schwefelsäure. Die 0,02 Grm. Verlust sind demnach der Verflüchtigung des Strontians zuzuschreiben, wie auch folgender Versuch zeigt.

III. Salpetersaurer Strontian wurde in einem Platintiegel erhitzt.

		Verlust
Der Strontian wog	0,350 Grm.	—
Nach 20 Minuten starkem Erhitzen	0,340 „	0,010
„ 15 „ „ „	0,338 „	0,002
„ 15 „ „ „	0,325 „	0,013
„ 15 „ „ „	0,318 „	0,007
„ 15 „ „ „	0,300 „	0,018
„ 15 „ „ „	0,294 „	0,006
		0,056

In $1^1/_2$ Stunde war demnach 0,056 Grm. Strontian verflüchtigt worden. Macht man die Flamme reducirend, was bei dem Schloesing'schen Apparate geschehen kann, so färbte sich die Flamme purpurroth.

Man sieht hieraus, dass bei der Temperatur des schmelzenden Eisens der schwefelsaure Strontian zersetzt wird. Wenn man hierbei nicht die berechnete Menge Strontian erhält, so rührt diess davon her, dass die Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure aus dem Strontiansalz entweicht, sehr nahe mit der zusammenfällt, bei welcher der Strontian verflüchtigt wird, entweder weil er an sich flüchtig ist oder weil er durch die brennbaren Gase reducirt wird.

Schwefelsaurer Baryt. Es wurde bald natürlicher, bald künstlicher schwefelsaurer Baryt angewendet.

I. 0,500 Grm. wurden eine halbe Stunde vor dem Gasgebläse erhitzt; der Rückstand wog 0,483 Grm. Wäre die ganze Säure ausgetrieben worden, so würde man 0,3283 Grm. erhalten haben. Das auf den Rückstand gegossene Wasser zeigte alkalische Reaction und Salzsäure zog Baryt aus.

II. Im Schloesing'schen Apparat gaben 0,193 Grm. künstlicher schwefelsaurer Baryt statt 0,1267 Grm. nach 27 Minuten langem Erhitzen 0,113 Grm.

Der am Boden des Tiegels befindliche Baryt war geschmolzen und krystallinisch. Durch die Flüchtigkeit des Baryts hatte man demnach einen Verlust von 0,014 Grm., wie auch durch folgenden Versuch bewiesen wird. Derselbe Tiegel wurde weitere 15 Minuten erhitzt. Der Rückstand wog dann 0,070 Grm.; der Inhalt hatte also 0,043 Grm. verloren. Die innere Wand des Tiegels war mit röthlich gefärbten metallischen Punkten besetzt, wahrscheinlich von einer Legirung aus Baryum und Platin herrührend, und zeigte kleine Gruppen von Barytkrystallen. Der Baryt löste ich in verdünnter Salzsäure leicht auf. Die Lösung zeigte, weil platinhaltig, eine gelbe Farbe. Der Tiegel war sehr stark angegriffen.

Noch 3 andere Versuche gaben übereinstimmende Resultate. Hieraus folgt, dass bei der Temperatur des schmelzenden Eisens der schwefelsaure Baryt die Säure vollständig verliert und dass in ähnlicher Weise, wie bei dem schwefelsauren Strontian ein Theil des Baryts verschwindet.

Schwefelsaures Bleioxyd. Diess Salz wurde durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem

Ammoniak bereitet. Der getrocknete Niederschlag bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Vor dem Gasgebläse bei offnem Platintiegel zur Weissgluth erhitzt, gaben

0,310 schwefelsaures Bleioxyd enthaltend				0,2282	Grm. PbO.
Nach	10	Minuten	Feuer	0,253	„
„	10	„	„	0,234	„
„	10	„	„	0,225	„

Das Sulfat schmilzt und stösst leichte Dämpfe aus. Bald darauf zeigt sich das Entweichen der Säure durch ein Aufwallen der Masse. Beim Erkalten findet man das Oxyd als farblose krystallinische Masse. Der Platintiegel wird nicht angegriffen.

Schwefelsaures Bleioxyd wird also bei einer Temperatur weit unter der des schmelzenden Eisens zersetzt.

Berthier hat nachgewiesen, dass schwefelsaures Bleioxyd mit soviel Kohle als zur Umwandlung der Schwefelsäure in schweflige Säure erforderlich ist, gemengt, beim Erhitzen reines Bleioxyd giebt. Man sieht aber, dass auch ohne die Kohle bei genügend hoher Temperatur die Umwandlung vor sich geht.

Schwefelsaures Thalliumoxydul. Derselbe Versuch wie mit schwefelsaurem Bleioxyd wurde mit 0,321 Grm. dieses Salzes angestellt, aber schon nach 20 Minuten langem Erhitzen hatte sich diese Menge vollständig verflüchtigt.

Schwefelsaure Alkalien. Erhitzt man die schwefelsauren Salze von Kali und Natron bis zur Weissgluth, so verflüchtigen sie sich; bei der Temperatur des schmelzenden Eisens geht dieses Verdampfen unter Aufwallen der geschmolzenen Massen sehr schnell vor sich. Es ist mir jedoch nicht gelungen, hierbei ein Entweichen von Schwefelsäure mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Schwefelsaures Natron. Wasserfreies schwefelsaures Natron wurde 15 Minuten in einem bedeckten Platintiegel erhitzt.

0,724 Grm. gaben im Schloesing'schen Apparat 0,207 Grm.

Der Rückstand zeigte eine deutliche alkalische Reaction.

Schwefelsaures Kali. 0,348 Grm. gaben nach 20 Minuten

langem Erhitzen 0,113 Grm. Auch hier zeigte der Rückstand alkalische Reaction.

0,488 Grm. schwefelsaures Kali hatten sich bei 30 Minuten langem Erhitzen im offenen Tiegel vollständig verflüchtigt. Der Tiegel hatte hierbei 0,001 Grm. verloren.

Ebenso verdampften 0,739 Grm. schwefelsaures Kali in 35 Minuten. Der Platintiegel hatte hierbei 0,0015 Grm. verloren. 0,582 Grm. Salz wurden vor dem Gasgebläse bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher man die Silicate aufschliesst. Ueber den mit schwefelsaurem Kali gefüllten und sehr stark glühenden Tiegel wurde ein dickes Platinblech befestigt.

Dieses bedeckte sich bald mit einem schwachen Ueberzuge, der sich in Wasser löste. Die Lösung reagirte nicht alkalisch und wurde durch Chlorbaryum gefällt. Es war demnach schwefelsaures Kali. Der Rückstand im Tiegel zeigte keine alkalische Reaction; es konnte daher bei diesem Versuche nur Verflüchtigung, aber keine Zersetzung des Salzes stattgefunden haben.

Man sieht aus vorstehenden Versuchen, dass die schwefelsauren Salze des Kalks, der Magnesia und des Bleioxyds in der Weissglühhitze zersetzbar sind, und dass man bei analytischen Arbeiten diese Salze nur sehr vorsichtig erhitzen darf*). Ferner geht daraus hervor, dass die schwefelsauren Salze des Baryts und Strontians sich nur bei der Temperatur des schmelzenden Eisens zersetzen. Trotzdem muss man aber auch bei diesen Salzen dieselbe Vorsicht anwenden, da es scheint, als ob die Zersetzung schon unter dem angegebenen Punkte erfolgte.

Die leichte Flüchtigkeit endlich der schwefelsauren Alkalien muss berücksichtigt werden bei dem Einäschern von organischen Stoffen; hauptsächlich die Kalisalze sind es, die ihrer Flüchtigkeit halber leicht einen Verlust herbeiführen können.

*) In Bezug auf die Bedeutung dieses Umstandes für die analytische Chemie vergl. die Versuche von Marchand und mir dies. Journ. **31**, 397 und meine Bemerkungen ebd **62**, 381 in Bezug auf Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse. 5. Aufl., p. 942. E.

XVI.

Ueber die Aether der Säuren des Arsen.

Von

J. M. Crafts.

(Compt. rend. t. 64, p. 700.)

Friedel und ich haben beobachtet, dass die wasserfreie Borsäure, wenn sie mit Kieseläther erhitzt wird, die Kieselsäure ausscheidet und so vollständig an ihre Stelle tritt, dass man die berechnete Menge von reinem Boräther erhält. Wir hofften auf diesem Wege auch die Aether der Arsensäure und arsenigen Säure erhalten zu können, aber nur die letztere gab ein günstiges Resultat.

Wird gut getrocknete Arsensäure mit kieselsaurem Aethyloxyd in eine Glasröhre eingeschlossen und man erhitzt diese längere Zeit auf eine Temperatur von etwa 220—230 Grad, so findet man die Röhre mit gallertartiger Kieselsäure angefüllt. Beim Oeffnen der Röhre bemerkt man, dass ein Gas, was die Eigenschaften des Aethylen besitzt, in reichlichen Mengen entweicht. Wird dann der Inhalt der Röhren der Destillation unterworfen, so destillirt zuerst gewöhnlicher Aether über. Zwischen 150—200 Grad destillirt unter Gasentwicklung eine Flüssigkeit, die nur sehr wenig Arsensäure enthält, die aber beim Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag von arseniger Säure gibt. Obgleich die Flüssigkeit demnach hauptsächlich aus arsenigsaurem Aethyloxyd zu bestehen scheint, so lässt sich doch ein reines Product daraus nicht leicht darstellen. Der Rückstand von der Destillation besteht aus einem Gemenge von arseniger Säure, Arsensäure und Kieselsäure.

Da ich auf diese Weise kein arsensaures Aethyloxyd erhalten konnte, versuchte ich, ob durch Einwirkung von arsensaurem Silberoxyd auf Jodäthyl die Verbindung zu erhalten sei, und diess gelang vollständig, nur darf man, um die Verbindung rein zu erhalten, keinen Ueberschuss von Jodäthyl anwenden, und die Temperatur nicht über 120 Grad steigen lassen.

Befindet sich Jodäthyl im Uebersehuss bei einer nur wenig höheren Temperatur als zur Bildung des arsensauren Aethyloxyds erfordert wird, so tritt Zersetzung ein. Es bildet sich dann freies Jod und Jodarsen.

Um arsensaures Aethyloxyd darzustellen, erhitzt man arsensaures Silberoxyd in kleinem Ueberschuss mit Jodäthyl, das man mit zwei Volumen gewöhnlichem Aether gemischt hat. Man trennt dann das gebildete arsensaure Aethyloxyd vom Jodsilber durch Waschen mit Aether, und destillirt es unter schwächerem als Atmosphärendruck, nachdem man es zuvor zur Vertreibung des Aethers in einem Kohlensäurestrom auf 100° erhitzt hat.

Bei einem Druck von 60 Mm. destillirt es zwischen 148 bis 153° ohne Zersetzung. Bei Atmosphärendruck destillirt es zwischen 235—238°, jedoch findet hierbei gegen Ende der Operation eine Zersetzung statt und es bleibt in der Retorte Arsensäure zurück.

Die Analysen des Aethers führten zur Formel

$$As(C_2H_5)_3O_4.$$

Seine Dichte bei 0° ist = 1,3264; bei 8° = 1,3161. Mit Wasser lässt es sich in allen Verhältnissen mischen; man erhält eine klare Lösung, die alle Reactionen der Arsensäure giebt. Ich weiss nicht, ob sich hierbei eine Aetherarsensäure bildet.

Arsenigsaures Aethyloxyd. — Arsenige Säure wirkt auf kieselsaures Aethyloxyd bei einer Temperatur von 220° ein. Es scheidet sich Kieselsäure aus, und man erhält fast die berechnete Menge von arsenigsaurem Aether, den man durch Destillation von der Kieselsäure trennt. Seine Formel ist

$$As(C_2H_5)_3O_3.$$

Er siedet bei 166—188° ohne sich zu zersetzen. Die Dampfdichte desselben wurde bei 209,5° zu 7,615; bei 213° zu 7,608; bei 233° zu 7,197; bei 267° zu 7,389 bestimmt. Die Theorie fordert bei einer Verdichtung auf 2 Vol., 7,267.

Die Dichte des Aethers bei 0° ist 1,224.

Mit Wasser zersetzt er sich augenblicklich unter Abscheidung von arseniger Säure.

Man erhält ihn auch durch Einwirkung von arsenig-

saurem Silberoxyd durch Jodäthyl. Bemerkenswerth hierbei ist, dass man bei Einwirkung von Jodäthyl auf gelbes arsenigsaures Silberoxyd, das 2 Atome Basis enthält, den normalen Aether mit 3 Atomen Aethyl bekommt.

Die Verbindung des Arsenchlorürs mit Alkohol giebt bei der Behandlung mit Natronalkoholat kein arsenigsaures Aethyloxyd. Ebensowenig erhält man dasselbe beim Erhitzen von arseniger Säure mit Alkohol oder mit einem Gemenge von gewöhnlichem Aether und Essigäther.

Auf ähnliche Weise die Aether der Wolframsäure und Antimonsäure darzustellen, ist mir nicht gelungen*).

XVII.

Ueber das Saponin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. **56**. 1867.)

Im Jahre 1853 (dies. Journ. **60**, 293) habe ich die Resultate der Versuche veröffentlicht, welche ich in Gemeinschaft mit Dr. R. Schwarz mit dem Saponin angestellt hatte. Spätere Mittheilungen über denselben Körper, von Bolley (dies. Journ. **63**, 92 und 253), gaben Anlass, die Arbeit wieder aufzunehmen. Ich veranlasste später Herrn von Payr sich mit dem Saponin zu beschäftigen. Die gewonnenen Resultate finden sich in einer Abhandlung: „Ueber Saponin und Caïncin und deren Spaltungsproducte“ (dies. Journ. **85**, 275). Die kürzlich mitgetheilten Erfahrungen über das Aescigenin in den Früchten von *Aesculus Hippocastanum* und über das Caïncin liessen mir eine abermalige Bearbeitung des Saponin nöthig erscheinen, um seine Beziehungen zu den beiden genannten Substanzen endgültig festzustellen. Es gelang auch eine nahe Verwandtschaft des Saponin und Caïncin festzustellen und einfachere Formeln für die Zusammensetzung des

*) Ueber einen von Maly entdeckten Aether der Wolframsäure siehe dies. Journ. **98**, 196. D. R.

Saponin, Sapogenin und der übrigen Spaltungsproducte zu construiren, als früher für diese Körper von mir aufgestellt worden waren.

Das Saponin ist entsprechend der Formel $C_{64}H_{54}O_{36}$ zusammengesetzt.

Die folgenden Analysen zeigen, dass dem Saponin kleine Mengen eines homologen Körpers $= C_{66}H_{56}O_{36}$ bisweilen beigemengt sein dürften.

Gef.		
53,20	53,14	53,19
7,64	7,52	7,63
39,16	39,34	39,18
100,00	100,00	100,00

Bei vollkommener Spaltung zerlegt sich das Saponin in Sapogenin und Zucker nach folgendem Schema:

$$C_{64}H_{54}O_{36} + 4HO = C_{28}H_{22}O_4 + 3(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Ich habe früher für das Sapogenin die Formel $C_{56}H_{12}O_8$ aufgestellt. Der geringere Wasserstoffgehalt in den Analysen rührte vom Trocknen der Substanz bei Zutritt des Sauerstoffs der Luft her. Das Trocknen der Substanz wurde deshalb im Kohlensäurestrom vorgenommen und gab nun $C_{28}H_{22}O_4$.

Das Sapogenin ist sowohl in Aether als in Alkohol löslich. Die Lösung in Alkohol liefert bei langsamem, freiwilligen Verdunsten seidenglänzende, weisse, concentrisch gruppirte, nadelförmige Krystalle. Es löst sich in verdünnter, wässeriger Kalilösung und wird durch Zusatz von stärkerer Lauge als Kaliverbindung in weissen Flocken aus der Lösung abgeschieden. Mit weingeistiger Kalilösung zusammengebracht, löst es sich leicht auf; wenn die Kalilösung concentrirt war, bringt Wasser einen Niederschlag hervor. Wenn kein Ueberschuss von Kali vorhanden ist, entsteht kein Niederschlag durch Wasserzusatz. Das Sapogenin hat die Natur einer schwachen Säure und steht zum Caïncigenin in demselben Verhältniss, wie die Essigsäure zum Aethylglykol.

Caïncigenin $= C_{28}H_{24}O_4$; Sapogenin $= C_{28}H_{22}O_4$.

Glykol $= C_4H_6O_4$; Essigsäure $= C_4H_4O_4$, oder wenn man sich der typischen Schreibweise bedienen will:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_{22} \\ H \end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_{14}H_{21}O \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

Das Sapogenin mit Kalihydrat und wenig Wasser in einer Silberschale erhitzt bis zur beginnenden Zersetzung, wird der Hauptmasse nach nicht verändert, während ein kleiner Theil zerstört wird unter Bildung einer braunen, schmierigen Substanz und fetter Säuren, von denen die Essigsäure die Hauptmasse ausmacht und Buttersäure am Geruche zu erkennen ist. (Das Barytsalzgemenge gab 59,2 p.C. Baryt.) Das durch Salzsäure oder Schwefelsäure vom Kali abgeschiedene Sapogenin nach dem Waschen mit Wasser, durch Lösen in Aether und Krystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt dieselbe Zusammensetzung wie das Sapogenin vor der Behandlung mit schmelzendem Kali, aber der Schmelzpunkt der Substanz ist ein anderer geworden. Das mit Kali behandelte Sapogenin schmilzt bei 128° C., während das mit Kali nicht behandelte bei dieser Temperatur seinen Aggregatzustand nicht ändert.

In der oben erwähnten Abhandlung: Ueber Saponin und Caïnein etc.... sind mehrere Producte unvollkommener Spaltung des Saponin erwähnt, die durch die Einwirkung von Salzsäure auf Saponin in wässeriger Lösung entstehen. Diese Producte lassen sich mit der Formel $C_{28}H_{22}O_4$ des Sapogenin sehr wohl in Einklang bringen.

Wenn aus dem Saponin nur zwei Aequivalente Zucker abgeschieden werden, so entsteht das gelatinöse, dem Chinovin ähnliche Product $C_{40}H_{32}O_{14}$ nach folgendem Schema:

$$C_{64}H_{54}O_{36} + 2HO = C_{40}H_{32}O_{14} + 2(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Aus dieser Substanz kann $^1/_2$ HO ausgetrieben werden.

Ein zweites Product der Spaltung ist der Formel $C_{68}H_{54}O_{18}$ entsprechend zusammengesetzt.

$$C_{68}H_{54}O_{18} + 2HO = C_{12}H_{12}O_{12} + 3(C_{28}H_{22}O_4).$$

Das Verhalten dieser gelatinösen Substanz gegen Weingeist zeigt, dass es nicht ein Gemenge von dem Spaltungsproduct $C_{40}H_{32}O_{14}$ mit $C_{28}H_{22}O_4$ ist, denn das Sapogenin löst sich nur langsam und schwierig in kaltem, wasserhaltigen Weingeist auf, während $C_{40}H_{32}O_{14}$ darin leicht löslich ist.

Der Körper $C_{68}H_{54}O_{18}$ löst sich in kaltem, wasserhaltigen Weingeist leicht auf. Oefters wurde beim Behandeln von Saponin mit Salzsäure ein Gemenge von $C_{40}H_{32}O_{14}$ und $C_{68}H_{54}O_{18}$ zu gleichen Aequivalenten erhalten.

$$C_{68}H_{54}O_{18} + C_{40}H_{32}O_{14} = C_{108}H_{86}O_{32}.$$

Das von Fremy aus Saponin dargestellte Spaltungsproduct, welches er Aesculinsäure nannte und welches von ihm mit der Formel $C_{52}H_{46}O_{24}$ bezeichnet wurde, ist offenbar $C_{52}H_{42}O_{24}$, entstanden aus Saponin nach dem Schema:

$$C_{64}H_{54}O_{36} = C_{52}H_{42}O_{24} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Wird Saponin*) mit wenig Weingeist übergossen und unter Zusatz von Stücken von Natriumamalgam dem Sonnenlichte ausgesetzt, so löst es sich schnell auf, und es scheiden sich dunkelgraue Flocken einer klebrigen Materie aus. Die Lösung, von dem Quecksilber abgegossen und von den grauen Flocken abfiltrirt, ist weingelb und giebt mit wasserfreiem Alkohol versetzt einen zähen und klebrigen Niederschlag, der sich bald an den Wandungen des Gefässes absetzt, so dass die alkoholische Flüssigkeit davon klar abgegossen werden kann. Im Wasserbade verdunstet, lässt der Weingeist ein Gemenge von Natronsalzen zurück. Der grösste Theil ist kohlensaures Natron, welches sich durch die Kohlensäure der Luft gebildet hat; neben dem kohlensauren Salz ist etwas essigsaures Natron mit Spuren von buttersaurem Natron vorhanden. Der klebrige Niederschlag löst sich leicht in Wasser auf, und wird mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt. Diese Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, erstarrt bald zu einer kleisterartigen Masse, während Saponin durch verdünnte Schwefelsäure nur wenig bei 100° C. angegriffen wird. Dieser Kleister wurde im Wasser vertheilt, auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, um das schwefelsaure Natron und den Zucker zu entfernen. Die gewaschene, hellbräunliche Gelatine wurde in wasserfreiem Weingeist gelöst, mit rauchender Salzsäure versetzt, und unter öfterem Ersatz des verdunsteten Alkohols durch 10 Stunden

*) So wie man es durch Erkalten des alkoholischen Decoctes der Gypsophila-Wurzel erhält.

im Wasserbade erhitzt. Dadurch wurde die Masse in Sapogenin und Zucker gespalten, welcher letztere wieder durch die Salzsäure weiter verändert wurde. Um das Sapogenin zu reinigen, wurde die alkoholische Lösung sammt dem herausgefallenen Sapogenin mit viel Wasser vermischt und auf dem Wasserbade in einer Schale erhitzt, um den meisten Weingeist zu verjagen. Die ausgeschiedene Masse des Sapogenin wurde nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol gelöst, dem etwas Aetzkalilösung zugesetzt war und diese Lösung mit Wasser vermischt und auf dem Wasserbade der Weingeist verjagt und die wässerige Flüssigkeit eingeengt. Das ausgeschiedene, weisse Sapogeninkali wurde von der braunen Mutterlauge abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure zerlegt, das Chlorkalium durch Waschen mit Wasser entfernt. Das Sapogenin wurde hierauf in Aether gelöst, von wenigen unlöslichen Flocken abfiltrirt und der Aether von der Lösung abdestillirt. Der weisse Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst und die concentrirte Lösung in einem Kolben der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das reine Sapogenin auskrystallisirte. Die Wirkung des Natriumamalgam auf Saponin besteht demnach nicht in einer Veränderung des Sapogenin, sondern einerseits in der Umwandlung der das Saponin begleitenden Verunreinigungen in unlösliche Verbindungen und andererseits in einer Veränderung des Kohlehydrates, welches im Saponin an Sapogenin gebunden ist.

Die hier gegebenen Daten beziehen sich auf Saponin aus Gypsophilawurzel. Ob alle Substanzen, welche unter dem Namen Saponin als Bestandtheile der verschiedensten Pflanzen angegeben werden, mit dem Saponin der Gypsophila identisch sind oder nicht, wird erst durch eine genauere Untersuchung dieser Körper entschieden werden können.

XVIII.

Ueber die Stammrinde von *Pyrus Malus* L. und *Aesculus Hippocastanum* L.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. **56.** 1867.)

Die Stammrinde des Apfelbaumes so wie der Rosskastanie geben mit Wasser gekocht ein Decoct, welches durch Bleizuckerlösung gefällt wird. Diese Niederschläge abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in wenig Wasser vertheilt und mit Essigsäure versetzt, lösen sich zum Theil auf. Ein Theil bleibt ungelöst. Der ungelöste Theil enthält viel Pektin, besonders bei der Rosskastanienrinde. Durch Auswaschen des unlöslichen Theils des Niederschlags mit Wasser, Vertheilen in wasserhaltigem Weingeist, um das Schäumen beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff zu mässigen und Zersetzen mittelst dieses Gases erhält man nach Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter eine Flüssigkeit, die im Wasserbade bis zur Honigconsistenz eingeengt auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol zu einer zitternden Gallerte erstarrt, die man auf Leinwandfilter bringt, mit Alkohol auswäscht und zuletzt unter allmählich verstärktem Drucke auspresst. Die weingeistige Flüssigkeit, welche von Pektin frei ist wird zur Darstellung der krystallisirten Säure benutzt, die darin enthalten ist. Die Säure der Apfelbaumstammrinde ist Citronsäure. Sie wurde an ihren Eigenschaften und Reactionen als solche erkannt. Bei 100° C. in einem Kohlensäurestrom getrocknet, ergab sich die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{14}$.

Die Menge der Citronsäure in der Apfelbaumstammrinde ist unbedeutend. Aus 3,5 Kilo Rinde wurden nicht mehr als 0,5 Grm. Säure gewonnen.

Die Stammrinde von *Aesculus Hippocastanum* liefert gleichfalls Citronsäure, deren Vorkommen in den Samen ich schon vor mehreren Jahren nachgewiesen habe. Die Menge dieser Säure in der Stammrinde ist äusserst gering, so dass man

grosse Rindenmengen in Arbeit nehmen muss, um nur genug Material zu einer Analyse aufzutreiben.

Ich habe in einer, vor kurzer Zeit mitgetheilten Arbeit den Beweis geliefert, dass der Gerbstoff der Kastanien eine Verbindung von Phloroglucin mit einer der Salicylsäure isomeren Säure ist, und gezeigt, dass diese Säure das Material ist, aus welchem durch einen fortgesetzten Reductionsprocess unter gleichzeitiger Substitution des Wasserstoffs in der Reductionsproduction durch Formyl (C_2O_2H), Propionyl ($C_6H_5O_2$) Butyryl ($C_8H_7O_2$), Valeryl ($C_{10}H_9O_2$) und Amyl ($C_{10}H_{11}$) eine Reihe von Bestandtheilen gebildet wird, die wir in den verschiedenen Organen der Rosskastanie vorfinden.

So wie aus dem einen Bestandtheil des Gerbstoffs sich eine Reihe von Stoffen herausbildet, was deutlich beweist, dass der Gerbstoff weit davon entfernt ist ein Auswurfsstoff oder ein Product der retrograden Metamorphose zu sein, so ist die Citronsäure das Grundmaterial für eine zweite Stoffreihe, welcher die Kohlehydrate, Zucker, Stärke, Phloroglucin u. s. w. angehören.

Dass Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w. das Grundmaterial zur Bildung des Zuckers und analoger Substanzen sei, hat schon vor mehr als zwanzig Jahren Liebig behauptet und Löwig hat den Beweis geliefert, dass Oxalsäure durch blosse Zufuhr von nascirendem Wasserstoff, wenn sie in geeigneter Form seiner Einwirkung ausgesetzt wird, nicht nur Traubensäure, sondern auch Zucker zu liefern im Stande ist. Während daher Benzoësäure, Chinasäure, Gallussäure u. s. w. das Material zur Entwickelung einer Stoffreihe in den Pflanzen geben, sind Oxalsäure, Equisetsäure, Aepfel-, Wein- und Citronsäure u. s. w. das Material für die Entwickelung einer zweiten Stoffreihe, welcher die Kohlehydrate, so wie Mannit, Dulcit u. s. w. angehören. Ich will die erste Stoffreihe die aromatische Reihe, die zweite Reihe die Fettreihe nennen. Die Glieder der ersten Reihe gehen sehr häufig mit denen der zweiten Reihe Verbindungen ein. Alle die zahllosen Körper, welche mit Säuren oder Alkalien oder bestimmten Fermenten unter geeigneten Verhältnissen eine Zuckerart neben einem oder zwei anderen Körpern liefern

sind hierher zu rechnen. Ich will diese Körper *Saccharogene* nennen, da sie irgend eine Zuckerart *(Saccharum)* bei ihrer Spaltung liefern. Ich habe früher einmal diese Substanzen Glukosegenide genannt. Streeker hat diesen Namen in Glukoside umgewandelt, der jetzt allgemein angenommen ist. Es ist aber ganz unzulässig, Dinge mit Namen zu bezeichnen, die etwas anderes bedeuten als das, was diese Dinge in Wirklichkeit sind. Der Name Glukosegenide kann demnach nur für Stoffe gebraucht werden, welche bei ihrer Spaltung Glukose liefern, nicht aber für solche Substanzen die Phlorogluein, Dulcit oder sonst einen Zucker geben. Das Wort Glukoside hat noch eine beschränktere Anwendung als das Wort Glukosegenide, es ist nur anwendbar zur Bezeichnung von Stoffen, die wirklich aus Glukose und einem anderen Körper gebildete Verbindungen sind. Von allen in der Natur aufgefundenen Saccharogenen ist aber bis jetzt noch für kein Einziges der Beweis geliefert, dass es durch Vereinigung von Glukose mit einem anderen Körper entstanden ist. Ein Glukosegenid ist noch nicht nothwendig ein Glukosid. Ich habe bei der Untersuchung des Saponin vor Jahren bemerkt, dass es durch Säuren gespaltet wird und dabei ein in Alkohol unlösliches Product von der Zusammensetzung des Gummi giebt, das bei weiterer Einwirkung der Säure erst in Zucker übergeht. Es giebt also Glukosegenide die keine Glukoside sind, d. h. Stoffe, die bei der Spaltung Zucker geben, aber keine Zuckerverbindungen sind. Der Name Saccharogene oder Saccharogenide hilft über diese Schwierigkeiten hinweg, er sagt nicht mehr, als dass ein Körper in mehrere zerfallen kann, wovon einer eine Zuckerart ist. Glukosegenide und Glukoside sind Bezeichnungen für Unterabtheilungen der Saccharogene. Die Behandlung der Saccharogene mit Wasser oder Weingeist und Natriumamalgam verspricht, wenigstens in vielen Fällen eine Aufklärung über die Natur dieser Verbindungen.

In der Mehrzahl der Fälle findet man bei genauerer Untersuchung in den Pflanzen neben den Saccharogenen diejenigen Körper vor, aus denen sie entstanden sind. So habe ich in der Rosskastanie neben dem Aesculin das Aesculetin, neben

Fraxin das Fraxetin aufgefunden, Alizarin ist in der Färberöthe neben der Ruberythrinsäure enthalten, in der Rinde von *Fraxinus excelsior* hat Gintl neben Fraxin auch Fraxetin gefunden. Das Chinovin ist fast stets von Chinovasäure begleitet. Wir können sagen, dass sich in jeder Pflanze Stoffe der Fettreihe und Stoffe der aromatischen Reihe neben einander vorfinden, durch Verbindung eines Stoffes der ersten mit einem Stoffe der zweiten Reihe entsteht eine Anzahl der Saccharogene.

Sehen wir ganz ab von den organischen Basen die der Wechselwirkung organischer Substanzen und des Ammoniak ihre Entstehung verdanken, die nicht in jeder Pflanze vertreten sind durch einen Repräsentanten, ebenso von den stickstoffhaltigen Säuren, z. B. Myronsäure und gewissen Amiden, z. B. dem Asparagin, die in ähnlicher Weise entstehen wie die Alkaloïde, so bleiben uns nur noch die eiweissartigen Körper als allgemeine Bestandtheile der Pflanzen neben den Gliedern der Fett- und der aromatischen Reihe.

Die Thatsache, dass bei der Oxydation der Eiweisskörper neben fetten Säuren und deren Aldehyden, auch Bittermandelöl und Benzoësäure entsteht, dass bei der Behandlung derselben mit gewissen Fermenten (Pankreassaft), so wie durch die Einwirkung von Reagentien, die eine Spaltung bewerkstelligen, neben dem Leucin auch Tyrosin entsteht, neben einem stickstoffhaltigen Gliede der Fettreihe also gleichzeitig ein Derivat der Oxybenzoësäure, spricht deutlich genug dafür, dass die sogenannten Proteïnsubstanzen nur durch Verbindung von Körpern der Fettreihe mit Substanzen der aromatischen Reihe entstehen. Beide Substanzen dieser zwei Reihen sind durch Wechselwirkung mit Ammoniak in stickstoffhaltige Körper übergegangen. Der Schwefelgehalt der meisten Proteïnsubstanzen ist vielleicht gleichfalls auf die beiden Componenten vertheilt. Es ergiebt sich aus allem dem, was hier gesagt wurde zur Genüge, dass Gallussäure, Chinasäure, Benzoësäure u. s. w., nicht Producte der retrograden Metamorphose, dass sie keine Excretionsproducte sind, so wenig als die Aepfelsäure oder Oxalsäure, weil man Krystalle von oxalsaurem Kalk in den Zellen mancher Pflanzen abgelagert

findet. Excrete der Pflanzen sind der Sauerstoff, den die Pflanzen aus Kohlensäure und Wasser abscheiden, die Bestandtheile, welche die Blüthentheile in sich enthalten, nachdem sie von der Pflanze sich getrennt haben, die Körper, welche in der sich bei manchen Pflanzen ablösenden Borke sich vorfinden, die Bestandtheile des Fruchtfleisches und der Capseln und anderweitiger Pflanzentheile, welche sich vom Organismus der Pflanze trennen und zur Bildung neuer Stoffe in der Pflanze eben deshalb keine Verwendung mehr finden, die Kohlensäure die keimende Samen abgeben u. s. w. nicht aber Materien von denen es sich beweisen lässt, dass aus ihnen fort und fort neue Bestandtheile herausgebildet werden und das Material zum Aufbau neu zu bildender Organe geliefert wird. Aus dem Rosskastaniengerbstoff wird Aesculin, Fraxin, Quercitrin, Argyraescin, Aphrodaescin und Aescinsäure gebildet, er kann also kein Excret genannt werden.

Ich halte es nicht für überflüssig hier ein paar Worte über die Bildung von Harzen aus Gerbsäuren oder Gerbstoffen und die Bildung der Gerbstoffe selbst hinzuzufügen.

Das Wort Harz ist in chemischer Beziehung ohne allen Sinn. Eine organische Base, eine Säure, eine Verbindung aus der Classe der zusammengesetzten Aether, irgend ein indifferenter Korper aus den verschiedensten Classen kann mehr oder weniger Aehnlichkeit mit Mastix oder Colophonium haben und somit ein Harz genannt werden. Gemische verschiedener Substanzen, deren keine Aehnlichkeit mit einem sogenannten Harze hat, können eine Masse von dem Aussehen des Terpentin geben. Viele Substanzen geben nach dem Schmelzen eine Masse, die man ein Harz nennen kann und kehren durch blosses Lösen in einem geeigneten Lösungsmittel und Verdunsten desselben in ihren früheren Zustand zurück, in dem sie keine Aehnlichkeit mit den sogenannten Harzen zeigen. Kleine Mengen eines tropfbarflüssigen Körpers hindern oft die Krystallisation eines festen Körpers. Die geringe Menge der Verunreinigung ist die Ursache, dass eine Substanz, die Niemand für ein Harz erklären würde, das Aussehen eines sogenannten Weichharzes hat. Da man von einem krystallisirten Euphorbiumharz oder Elemiharz u. s. w.

spricht, so kann Amorphismus als keine wesentliche Eigenschaft der Harze gelten. Die Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln ist eben so wenig für die Harze charakteristisch als ihre Unlöslichkeit in anderen Flüssigkeiten. Schwerlöslichkeit in Wasser ist fast die einzige Eigenschaft, die allen sogenannten Harzen zukömmt. Im Uebrigen giebt es Harze, die in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff oder nur in zwei von diesen Flüssigkeiten oder nur in einer derselben löslich sind. Mit Hülfe anderer gelöster Substanzen sind sie häufig in Wasser löslich, weshalb jedes wässerige Decoct eines Pflanzentheiles fast ohne Ausnahme wenigstens eine Spur von sogenannten Harzen gelöst enthält.

Da nun das Wort Harz eben so wenig Sinn hat in chemischer Beziehung, wie das Wort Farbstoff, welches Berberin, Indigo und Chrysophansäure zusammenwirft, so könnte man die Bildung von Harzen vom chemischen Standpunkte ganz gut mit Stillschweigen übergehen. Da aber von mehreren Pflanzenphysiologen behauptet wird, dass die sogenannten Harze aus Gerbstoffen entstehen, so will ich hier kurz anführen, welche Erfahrungen ich in dieser Beziehung gemacht habe.

Wenn das wässerige Decoct der Rosskastanienrinde mit Bleizuckerlösung nur so lange versetzt wird, als ein grossflockiger, dunkler Niederschlag dadurch entsteht und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit wird, wobei das entstehende Schwefelblei Aesculetin und einige andere Stoffe in sich aufnimmt, so erhält man durch Abfiltriren vom Schwefelblei eine Flüssigkeit, welche mit essigsaurer Thonerdelösung versetzt wenig, beim Sieden dagegen mehr von einer Verbindung des Gerbstoffs mit Thonerde giebt. Durch Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrate von diesem Niederschlage entsteht noch eine weitere Ausscheidung der Thonerdeverbindung des Gerbstoffs. Wenn man statt einer Lösung von essigsaurer Thonerde das Hydrat der Thonerde anwendet, so erhält man ebenfalls das Thonerdesalz des Gerbstoffs. Wird nun eine solche Gerbstoffthonerde mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann wasserfreier Weingeist zugefügt, so

erhält man zwei Schichten von Flüssigkeit, eine leichtere Schichte einer alkoholischen Gerbstofflösung und eine schwerere Schichte von schwefelsaurer Thonerde, die nach einiger Zeit erstarrt. Wird bei diesen Manipulationen nicht jeder Ueberschuss an Schwefelsäure vermieden und nicht bei dem Hinzubringen von Schwefelsäure in geeigneter Menge jede Erhöhung der Temperatur sorgfältig vermieden, so verliert man einen grossen Theil des Gerbstoffs. Er geht in diesem Falle zum grossen Theil in eine Substanz über, welche in Wasser nur in äusserst geringer Menge löslich ist, sich in Alkohol leicht löst und nach dem Verdunsten als rothbraune, durchscheinende, der *Aloë soccotrina* ganz ähnliche, in der Wärme weiche, in der Kälte spröde Masse zurückbleibt. Unter kaltem Wasser zerfällt diese Masse zu einem blassrothfarbenen Pulver, welches in Weingeist mit rothbrauner Farbe sich löst und nach dem Verdunsten wieder als harzartiger Rückstand bleibt. Die unter Wasser zerfallene Substanz über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet besitzt einen deutlichen Moschusgeruch. Dieses aus Gerbstoff entstandene Harz ist zusammengesetzt wie der Gerbstoff selbst und giebt mit Kalihydrat erhitzt Phloroglucin und Protocatechusäure wie der ursprüngliche Gerbstoff, d. h. dieses Harz ist eine isomere Modification des Gerbstoffs. Der von mehreren Pflanzenphysiologen bemerkte Uebergang von Gerbstoff in Harz kann also ganz einfach in der Umwandlung eines in Wasser löslichen Gerbstoffs in eine in Wasser schwer lösliche Modification desselben bestanden haben.

In den Nadeln von *Abies pectinata* ist ein Gerbstoff neben einer leicht krystallisirbaren Substanz enthalten. Der Gerbstoff der Nadeln geht durch Erhitzen mit Salzsäure in einen schön rothgefärbten Körper über. Seine wässerige Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag löst sich nach Entfernung der salzsauren Mutterlauge mit Leichtigkeit wieder in Wasser auf. Wird aber der mit Salzsäure gefällte Gerbstoff sammt der in dem Niederschlage eingeschlossenen Mutterlauge mit Aether übergossen und in einem verschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so ist er nach mehreren Stunden zu einer in Wasser

unlöslichen, elastischen Masse coagulirt. Eine ähnliche Coagulation erleidet der Rosskastaniengerbstoff bei gleicher Behandlung. In der Samenhaut unreifer Rosskastanien ist eine reichliche Menge von Gerbstoff enthalten, die zum grössten Theil durch einen andern Körper, den ich bis jetzt nicht rein erhalten konnte zu einer rehfarbenen, elastischen Masse umgewandelt wird, die sich weder in Wasser noch in Weingeist löst.

Was die von Pflanzenphysiologen beobachtete Entstehung von Gerbstoffen aus Cellulose betrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die Cellulose dabei in der Weise zur Entstehung eines Gerbstoffs, der ein Saccharogen ist, beiträgt, dass sie sich in ein Kohlehydrat umwandelt, das in Wasser löslich ist und im Momente der Entstehung in Berührung mit einem Körper der aromatischen Reihe sich mit diesem zu einem Gerbstoff verbindet. Bei der Bildung von Gerstoffen, die keine Saccharogene sind, dürfte die Cellulose wohl kaum sich betheiligen.

Wie endlich in den Pflanzen Körper der aromatischen Reihe aus Gliedern der Fettreihe entstehen, z. B. Protocatechusäure aus Phloroglucin gebildet werden kann, ist eine Frage, mit deren Lösung ich eben beschäftigt bin. Die Samen der Pflanzen enthalten das Material, aus dem die Bestandtheile der jungen Pflanzen in der ersten Entwickelungsepoche sich bilden. In vielen Samen findet sich eine Anzahl von Stoffen die wir auch in den anderen Theilen der Pflanze vorfinden. Die Kaffeegerbsäure und das Coffeïn der Kaffeebohnen kann fertig in die ersten jungen Blätter der *Coffea arabica* übergehen. Allein zahlreiche Bestandtheile von Samen finden wir nur in diesen, nicht aber in den übrigen Theilen der Pflanze, die sich daraus entwickelt. In diesen Fällen müssen die Bestandtheile der Samen gewisse Veränderungen erleiden, um zu Bestandtheilen der jungen Pflanze zu werden. In manchen Fällen muss ein Stoff eine Oxydation, in anderen eine Spaltung erleiden, um in die Bestandtheile der jungen Pflanze übergeführt, d. h. in die Stoffe, aus denen er gebildet wurde, zurückverwandelt zu werden. Es ist weiter oben darauf hingewiesen worden, dass das Eiweiss und seine

nächsten Verwandten, entstanden durch das Zusammentreten von Gliedern der Fettreihe und aromatischen Reihe, bei der Oxydation fette Säuren und deren Aldehyde neben Benzoësäure und deren Aldehyd liefern. Der Keimungsprocess ist mit einem lebhaften Oxydationsprocess der Bestandtheile der Samen verbunden und ein einziger Eiweisskörper in einem Samen kann mithin das erste Glied der Fettreihe, so wie das Anfangsglied der aromatischen Reihe gleichzeitig für die sich entwickelnde junge Pflanze liefern.

XIX.

Ueber die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure.

Von

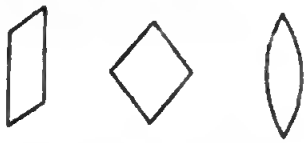
Dr. Julius Löwe.

Bis jetzt ist die Gallussäure für ein Derivat der Galläpfelgerbsäure gehalten worden, da die Versuche zu der Thatsache führten: dass bei der Behandlung von Galläpfelgerbsäure mit verdünnten mineralischen Säuren, wie Schwefelsäure uud Salzsäure in der Siedhitze, mit oder ohne Luftzutritt, sich krystallisirende Gallussäure neben Zucker und Ellagsäure bildet. Die Ansicht: dass die Galläpfelgerbsäure ein Glykosid sei, ist durch die Arbeiten von Rochleder und Knop mit allem Rechte in Zweifel gezogen worden, denn der Körper, welchen man nach den bis jetzt bekannten Methoden seiner Reindarstellung für reine Galläpfelgerbsäure gehalten, ist doch sicher nur als ein mehr oder minder gereinigtes Tannin zu betrachten, wenn man Tannin als Collectivname gelten lässt für ein wechselndes Gemenge von Körpern, in welchem die fertig gebildete Ellagsäure und noch in weit höherem Grade die in ihm fertig gebildete Gallussäure den grössten Gewichts-Antheil hat. Ich werde in einer späteren Mittheilung über Tannin auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen, denn in gegenwärtiger Arbeit ist es nur mein Zweck, zu zeigen, dass die Gerbsäure von Galläpfelgerbsäure ein Oxydationsproduct der Gallussäure ist. In unseren Hand- und Lehrbüchern ist unter den Eigenschaften der Gallussäure

angegeben: dass die wässrige Lösung derselben bei der Vermischung mit einer wässerigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd anfangs klar bleibt, später jedoch metallisches Silber abscheidet. Verfährt man mit der wässerigen Mischung beider Körper in der Art, dass man mit einem Glasstabe oder einem Platinspatel die Wandungen der Mischungsgefässe beider fleissig reibt, so werden bald an den Wänden der Glasgefässe, wie bei dem phosphorsauren Bittererdeammoniak, in weissen Bahnen oder Streifen die Reibstellen sichtbar, die klare Flüssigkeit trübt sich in Kürze und scheidet einen weissen schweren Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskope für das Auge in ein Gemenge feiner Prismen auflöst. Es ist zum Gelingen dieses Versuches jedoch erforderlich, dass man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Auflösung von Gallussäure verwendet. Eine freiwillige Ausscheidung des krystallisirten Silbersalzes, auch bei dieser Concentration, gelang mir ohne Reibung niemals und es ist dieser Vorgang ein überraschender wie belehrender Versuch zu den Erscheinungen der Krystallisation. Die erwähnten weissen Krystalle des Silbersalzes schwärzen sich jedoch selbst im Dunkeln nach einiger Zeit, es scheiden sich theils weisse, glänzende, theils mehr graugefärbte Häutchen von metallischem Silber aus Niederschlag wie Lösung ab, während die über diesem stehende Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe annimmt und da, wo letztere verdunstet, einen tiefgelben, stark klebenden Rückstand hinterlässt. Da dieser gelbe klebende Rückstand nach angestellten Prüfungen in seinem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit zeigte mit solchen, welche ich bei meinen Arbeiten über Tannin, über den Rückstand des wässerigen Auszuges der Eichenrinde des Sumachs etc. gefunden, so war ich bemüht, dieses Oxydations-Product der Gallussäure für weitere Versuche in etwas grösserer Menge darzustellen, als dieses bis jetzt geschehen war, wo meine Prüfungen sich nur auf in Uhrgläsern befindliche Mengen erstreckte. Zu diesem Zwecke wurden 10—12 Grm. unter dem Mikroskope in deutlich erkennbaren sechsseitigen Prismen krystallisirter, weisser, freier Gallussäure in kaltem, destillirten Wasser aufgenommen und diese klare, farblose Auflö-

sung mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd in Lösung versetzt. Nach 24 Stunden war die Reduction und Ausscheidung von metallischem Silber beendet, die klar abgegossene Flüssigkeit zeigte einen Ueberschuss von Silber in Lösung und gab bei weiterem Zusatze von salpetersaurer Silberoxydlösung selbst nach 12 Stunden keine Metall-Reduction mehr. Von dem in ihr suspendirten metallischen Silber durch Filtration getrennt, besass dieselbe jetzt eine tiefgelbe Farbe. Sie wurde zur Abscheidung des Silberüberschusses mit einer wässerigen Auflösung von reinem Chlorbaryum versetzt, so lange eine Fällung von Chlorsilber entstand unter Vermeidung jedoch eines grösseren Ueberschusses, darauf von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat so lange in der Kälte mit einer reinen Auflösung von neutralem, essigsauren Bleioxyd versetzt, als hierdurch noch eine Ausscheidung stattfand. Der gebildete Bleiniederschlag besass eine ledergelbe Farbe und wurde selbst bei der Temperatur des kochenden Wasserbades nicht krystallinisch, sondern behielt auch nach längerem Erhitzen sein flockiges Ansehen. Auf einem Filter gesammelt ward er hier so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als ein Theil der ablaufenden Flüssigkeit sich mit salpetersaurem Silberoxyd trübte und so noch die Anwesenheit des im Ueberschusse angewandten Chlorbaryums oder des entstandenen Chlorbleies zu erkennen gab. Nach Beendigung dieser Reaction konnte der unveränderlich gelbe Bleiniederschlag in Wasser, bei Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure, suspendirt und durch einen gewaschenen Strom von Schwefelwasserstoffgas in gelinder Wärme bei Luftabschluss zersetzt werden. Als nach der unveränderlichen tiefschwarzen Farbe des gebildeten Schwefelbleies die Beendigung der Zersetzung eingetreten schien, wurde von letzterem filtrirt, der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffgases aus der Flüssigkeit durch Einleiten von reiner Kohlensäure verdrängt und diese im Wasserbade zur Trockene verdampft. Es blieb ein tiefgelber, glänzender, gummiartiger, bei der Wärme des Wasserbades erweichender und klebender Rückstand, theilweise durchsetzt jedoch mit Krystallen. Ein Tropfen der filtrirten Lösung des in kaltem Wasser sich sehr

leicht lösenden Rückstandes gab beim Verdunsten neben Schwefelsäure auf einem Deckblättchen einen, dem unbewaffneten Auge, gummiartig erscheinenden gelben Rückstand, der jedoch unter dem Mikroskop durchsetzt gefunden wurde mit nachstehenden Krystallgestalten:



unter denen sich auch regelmässig ausgebildete sechsseitige Säulen mit gerade abgeschnittenen Endflächen befanden. Mit essigsaurem Eisenoxyd entstand in einem Theile genannten Filtrates eine schwarzblaue Fällung. Diese anwesenden Krystallindividuen liessen keinen Zweifel, dass in der Lösung noch Gallussäure unzersetzt vorhanden, denn die Gallussäure krystallisirt bei Anwesenheit von Gerbsäure nach meinen Beobachtungen stets in obigen Formen, während eine reine Gallussäure bei ruhiger Krystallisation meist in sechsseitigen Säulen mit geraden Endflächen auftritt. Ich erwähne diesen Umstand, da eine Gallussäure in Anwendung kam, welche in deutlich sechsseitigen Säulen krystallisirt war und da ich die Gallussäure bei Anwesenheit von Gerbsäure nicht allein hier, sondern auch unter dieser Bedingung bei anderer Gelegenheit so krystallisirt antraf. Es blieb mir nach der so mikroskopisch festgestellten Anwesenheit der Gallussäure kein Zweifel, dass die Zersetzung oder Oxydation dieser Säure mittelst Silberlösung hier nur als eine theilweise betrachtet werden kann und dass sich ein nicht unerheblicher Theil der anfänglichen Säure der Einwirkung des Silbersalzes aus diesem oder jenem Grunde entzogen haben musste. Sicherlich wirkt die bei diesem Processe gleichzeitig freiwerdende Salpetersäure des Silbersalzes hinderlich oder mit anderen Worten: die in grösserer Menge freiwerdende Salpetersäure lässt die weitere Zerlegung des anfänglichen Silbersalzes durch Gallussäure nicht ferner eintreten. Aus diesem Grunde versuchte ich in einer neuen Probe die Auflösung eines gallussauren Salzes statt freier Gallussäure in Anwendung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurden 10 Grm. reiner Gallus-

säure in einem Kolben, bei der Temperatur des Wasserbades, mit frischgefälltem reinen kohlensauren Baryt unter möglichstem Luftabschluss in nicht zu grossem Ueberschusse behandelt und nachdem keine weitere Zersetzung unter Auftreten von Kohlensäure erkennbar war, der Kolben mit einem Kautschuckstopfen luftdicht verschlossen. Nach vollständigem Erkalten des Kolbeninhaltes wurde die Flüssigkeit schnell von dem Bodensatze abgegossen, der Rückstand auf einem Filter bei möglichstem Luftabschluss mit destillirtem Wasser abgewaschen und das so vereinigte kalte Filtrat mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd im Ueberschusse versetzt. Es entstand hierdurch nicht, wie bei Anwendung der freien Gallussäure, eine klare Mischung, sondern sogleich ein tiefschwarzer Niederschlag, der in Kürze jedoch seine Farbe wechselte und graues metallisches Silber in feinster Zertheilung abschied. Nach 24 Stunden konnte die über dem metallischen Silber stehende sattgelbe Flüssigkeit abgegossen und mit neuen Mengen Silberlösung versetzt werden. Da hierdurch keine weitere Reduction selbst nach mehreren Stunden erfolgte, wurde filtrirt und der Silberniederschlag auf einem Filter von gutem Papier gesammelt und hier ausgewaschen. Die feine Vertheilung des Silbers verlangsamt und erschwert das Auswaschen ungemein und das feine Metall geht gerne mit in das Filtrat über, wenn nicht ein Filter von gutem Papier in Anwendung gekommen. Das gesammelte Filtrat wurde zur Entfernung des Silberüberschusses mit Chlorbaryum behandelt und im Uebrigen, ganz wie oben angegeben, verfahren. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure resultirte wieder ein Filtrat von tiefgelber Farbe, welches nach dem Eindampfen im Wasserbade einen fast bräunlichen, stark glänzenden und warm klebenden, kalt hingegen spröden, gummiartigen Rückstand liess, welcher sich in kaltem Wasser mit grosser Leichtigkeit klar löste und in dieser Verflüssigung eine saure Reaction und einen stark zusammenziehenden Geschmack besass. Diese Auflösung gab nachstehende Reactionserscheinungen:

1) Ein Theil derselben auf einem Deckblättchen neben Schwefelsäure verdunstet, hinterliess einen stark geränderten

gelben gummiartigen Ueberzug, der unter dem Mikroskope mit höchst feinen concentrisch gruppirten Krystallbüscheln durchsetzt war, aus deren Gestalt sich nicht mit Sicherheit, wie bei dem ersten Versuche, die Formen der krystallisirten Gallussäure herausfinden liess und der Vermuthung hier anwesender anderer Krystallindividuen Raum giebt. Mit essigsaurem Eisenoxyd färbte sich Rückstand, wie Lösung, tief schwarzblau.

2) Mit einer wässerigen Auflösung von schwefelsaurem Chinin, Cinchonin, Chinidin und essigsaurem Morphin entstand in einem Theile der klar filtrirten gelben Lösung sogleich eine Trübung, beim Umrühren klärte sich die Flüssigkeit und setzte lichtgelbe Flocken in reicher Menge ab ganz von dem Ansehen, wie sie mit genannten Alkaloiden in den wässerigen Auszügen der verschiedenen Gerbmaterialien entstehen.

3) Mit einer Leimlösung entsteht bei mässiger Concentration der Versuchsflüssigkeit sogleich eine weissgelbe Ausscheidung, beim Umrühren klärt sich auch hier die Vermischung und scheidet klebende Ballen aus; bei ruhigem Stehen bildet sich bei gleichem Versuche ohne Umrühren auf dem Boden der Mischungsgefässe nach der Fällung ein graubrauner Absatz ebenfalls von klebender Beschaffenheit und von der Natur des gerbsauren Leims.

4) Geschwelltes Hautgeraspel entfärbt die gelbe Flüssigkeit beim Schütteln fast augenblicklich und nimmt die Farbe der ursprünglichen Lösung an. Das beim Filtriren vollständig farblos ablaufende Wasser gab mit essigsaurem Eisenoxyd nur eine sehr schwache Bläuung und nach dem Verdunsten unter dem Mikroskope Spuren von Gallussäure zu erkennen. Ob bei der Darstellung des gallussauren Baryts ein kleiner Theil der freien Säure dennoch ungesättigt blieb, da sich bei diesem Versuche noch Gallussäure vorfand oder ob die Beendigung der Silberreaction längere Zeit, als gegeben, erfordert u. dgl. dieses müssen spätere Versuche aufhellen.

5) Ein solides Stück geschwellter Blösse färbt sich in der Flüssigkeit nach einiger Zeit braungelb und nimmt nach längerer Zeit die Eigenschaften des Leders an.

6) Mit Brechweinsteinlösung entstand nur eine schwache gelblichweisse Trübung.

7) Mit essigsaurem Kupferoxyd eine Ausscheidung hellbrauner Flocken.

8) Mit essigsaurem Zinkoxyd bräunliche Flocken.

9) Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul lichtbraune Flocken.

10) Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ein reichlich gelbweisser Niederschlag, der sich beim Stehen nicht ändert.

11) Essigsaures Bleioxyd bildet in reicher Menge einen lichten ledergelben Niederschlag.

12) Mit kohlensaurem Natron, Kali, wie mit den ätzenden Alkalien färbt sich die Lösung etwas satter gelb, jedoch ohne jedweden Farbenwechsel der Art, wie er bis jetzt bei Gallus- oder Gerbsäure angegeben.

13) Von wasserfreiem Aether wird der feste Rückstand mit tiefgelber Farbe aufgenommen, obschon seine Löslichkeit keine sehr grosse ist. Die ätherische Lösung lässt nach dem Verdunsten des ätherischen Lösungsmittels wieder einen gelben, gummiartigen, in feuchtem Zustande klebenden, stark glänzenden Rückstand, der in Wasser verflüssigt die angeführten Reactionen zeigte; nur sind hier die Niederschläge etwas lichter.

14) Zweifach Chlorplatin erzeugt in geringer Menge hellgelbe Flocken.

15) Ein Tropfen der ätherischen Auflösung auf dem Deckblättchen verdunstet, zeigte wieder die bereits angeführten Krystallisationen.

Bei der Aufnahme einer grösseren Menge trockenen Rückstandes in Aether blieb in diesem Lösungsmittel eine geringe unlösliche gallertartige Masse, die nach dem Verdunsten des anhängenden Aethers eine ledergelbe Farbe besass und unter dem Mikroskope aus gelben Körnern bestand, die sich kaum in Wasser und Alkohol, dagegen leicht in verdünnter Kalilauge hellgelb lösten, beim Erhitzen über 100° C. erweichten, in höherer Temperatur aufblähten und dann unter Zurücklassung einer glänzenden blasigen Kohle und eines schwachen

lichtgelben Sublimats zersetzten. Als das fein vertheilte metallische aus dem Reductionsprocesse resultirte Silber bei Luftabschluss mit ganz verdünnter Kalilauge in der Kälte unter öfterem Umschütteln behandelt wurde, färbte sich die alkalische Lösung tief gelb, die klar von dem Silber abgegossene Lösung gab bei längerem Einleiten von Kohlensäure eine höchst schwache Ausscheidung von grauweissen Flocken und das alkalische Filtrat dann wieder von diesen ebenso bei der schwachen Uebersättigung mit Salzsäure. Ich vermuthete die Anwesenheit von Ellagsäure, allein die gesammelten Ausscheidungen waren so gering, dass ich es aus Mangel an Material nach den nur wenigen Versuchen nicht wage, die Gegenwart dieser Säure hier zu constatiren, dennoch wollte ich es nicht unterlassen, den Befund eines weiteren Körpers hier anzuführen, bis fernere Versuche einen näheren Aufschluss darüber ertheilen.

Ob es nicht rathsamer ist, das bei der Darstellung erhaltene Bleisalz statt mit Schwefelwasserstoffgas mit einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, um so einer theilweisen Rückbildung in Folge der reducirenden Eigenschaft des Gases vorzubeugen, ob die hier angeführte oxydirte Gallussäure sich durch Kochen mit verdünnten mineralischen Säuren in Zucker überführen lässt u. dgl. mehr, dieses behalte ich einer späteren Mittheilung vor. Auch bei der Behandlung von gallussaurem Bleioxyd mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bei Luftzutritt scheint sich die Gallussäure in ähnlicher Art, wenn schon langsamer, zu oxydiren.

Nach den hier mitgetheilten zur Erlangung der Gewissheit stets wiederholten Versuchen scheint die Annahme nicht gewagt, dass der aus salpetersaurem Silberoxyd und Gallussäure erhaltene neue Körper eine grosse Uebereinstimmung in seinen charakteristischen Reactionen, wie sein Verhalten zu Alkaloiden, Leimlösung und geschwellter Haut, mit den bis jetzt bekannten Eigenschaften der Galläpfelgerbsäure zu erkennen giebt und meine eigenen Versuche über Tannin lassen mich an der Identität beider kaum zweifeln. Da mir auch, selbst abgesehen von dem kleinen Gehalte fraglicher Substanz

an Gallussäure, noch keine Gewissheit über die zur Elementar-Analyse nöthige Reinheit des vorliegenden Körpers gegeben ist, so glaube ich auch auf der anderen Seite, dass selbst auf diesem Wege sich die Identität des neuen Körpers mit der Galläpfelgerbsäure bis jetzt schwerlich dürfte feststellen lassen, da die wirkliche Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure aus im Eingang angedeutenden Gründen noch bis heute unbekannt ist. Nach der grossen Verbreitung der Gallussäure und der immerhin geringen Beständigkeit dieser im feuchten Zustande, wäre die Ansicht kaum anzuzweifeln, dass sie die Quelle ist, aus welcher die ebenso in der Natur verbreitete und die Gallussäure meist begleitende Gerbsäure stammt. Die leichte Gewinnung und Reindarstellung der Gallussäure gäbe unter solcher Voraussetzung dann auch Mittel und Wege ab, uns mit den Eigenschaften und dem merkwürdigen Verhalten der Gerbsäure in reinem Zustande genauer bekannt zu machen. Die bis jetzt aus wechselnden Quellen stammenden und verschieden benannten Gerbsäuren oder die Körper, welchen die einheitliche Wirkung zukommt, das geschwellte Corium in Leder überzuführen, würden sich vielleicht unter solchem Gesichtspunkte auf ein- und denselben Grund-Körper zurückführen lassen und ihre jetzt zum Theile noch herrschende Verschiedenheit in dem zu gebenden Beweise ihrer minderen Reinheit zu lösen sein. Ein wesentlicher Grund der Verschiedenheit, welcher bei der Klasse dieser Körper zur Geltung gebracht wird, nämlich der, dass die einen beim Erhitzen Pyrogallussäure liefern, hingegen die anderen nicht, wie dieses z. B. bei dem Tannin der Fall ist, erklärt sich um so ungezwungener, sobald bewiesen wird, dass in dem ersteren Falle fertig gebildete und durch mineralische Säuren nur als Educt auftretende Gallussäure vorhanden, während die anderen kaum freie oder unveränderte, sondern im Wesentlichen nur oxydirte Gallussäure enthalten. Auch der Praxis würden durch Feststellung solcher Voraussetzungen wichtige Anhaltepunkte geboten, denn der wässerige Auszug der verschiedenen Gerbmaterialien müsste bei vermehrtem Luftzutritt oder bei auf andere Weise ermöglichter vollständiger Oxydation der, wie bei dem Sumach,

stets noch unzersetzt vorhandenen Gallussäure, sein Vermögen, die zugerichtete Haut in Leder überzuführen, in einem weit höheren Grade erlangen.

XX.

Notizen.

1) Vorkommen und Gewinnung des Bernsteins im Samlande.

In der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur am 17. Juli 1867 sprach Herr Ober-Bergrath Runge über das *Vorkommen* und die *Gewinnung des Bernsteins* im Samlande, sowie dessen *Verwerthung*. (Breslauer Zeitung. No. 365 vom 8. Aug. 1867.)

Von dem bekannten Vorkommen des Bernsteins in den Lehm- und Sandschichten des norddeutschen Diluviums ausgehend, stellte der Vortragende demselben das Vorkommen des Bernsteins in der charakteristischen *blauen Erde* des Samlandes gegenüber. Diesen Namen führt eine an Bernstein besonders reiche, 4—20 Fuss mächtige, aus thonigem Quarzsande bestehende, an Glimmer, kohligen Theilen und Grünerdekörnchen (Glaukonit) reiche Schicht. Dieselbe gehört zu der unter der samländischen Braunkohlenbildung in 70 Fuss Mächtigkeit auftretenden, durch ihren Glaukonitgehalt ausgezeichneten Glaukonit-Formation, deren Lagerungsverhältnisse und Eigenschaften durch die ausgezeichneten Arbeiten des Herrn Prof. Zaddach in Königsberg in den letzten Jahren bekannt geworden sind. Nicht ganz sicher und zweifellos ist bis jetzt das geognostische Niveau dieser Schicht. Einige Petrefacten (Ostreen, Echiniten, eine Seekrabbe u. s. w.) weisen auf obereocäne Bildungen hin, während Haifischzähne, ein Saurierzahn, dessen Diagnose Herr Prof. Römer auf Ersuchen des Vortragenden einschaltete, und zwei Ptychoduszähne an obere Kreide denken lassen.

Es ist indess nicht unmöglich, dass derartige, für die Kreideformation bezeichnende Petrefacten in diesen marinen Sandablagerungen als Geschiebe eingeschlossen sind. Wichtig

für die genetische Abstammung dieser Schichten sind einige silurische Geschiebe, welche Gesteinen entsprechen, die an der Nordküste des finnischen Meerbusens und auf der Insel Oesel anstehen. In dieser Gegend sucht Herr Prof. Zaddach daher mit Recht den Standort des untergegangenen Bernsteinwaldes, der seit vielen Jahren die Geologen zu den verschiedensten Hypothesen herausgefordert hat. Nachdem der Vortragende angeführt hatte, dass diese Grünsandbildung oder Glaukonit-Formation bis jetzt auf einer Fläche von ppr. vier Quadratmeilen an der Nord- und Westküste des Samlandes nachgewiesen ist, dass das Terrain, in welchem sie möglicherweise vorhanden ist, durch die Vorkommen älterer Jura- und Kreideschichten bei Colberg und Bralin in Hinterpommern, bei Dirschau und Thorn in Westpreussen und durch die Kreidebildungen in Curland begrenzt wird, wandte er sich zu den verschiedenen Gewinnungsarten des Bernsteins durch Schöpfen am Strande, Stechen auf Booten in der See, Baggern und Gräberei in den Strandbergen. Die enormen Erträge, welche zeitweise einzelnen Schöpfständen bei günstigen Windrichtungen zufallen, die eigenthümlichen Manipulationen und Geräthschaften, welche beim Stechereibetriebe in Anwendung kommen, und die grossartigen Baggerei-Unternehmungen im curischen Haff, bei welchen die Firma Becker und Stantien in Memel zur Zeit mit 12 Dampfbaggern und 3 Handbaggern jährlich 70,000 Pfd. Bernstein gewinnt, boten Gelegenheit zu interessanten und fesselnden Mittheilungen. Demnächst ging der Vortragende, welcher im Auftrage der königlichen Staatsregierung die Frage untersucht hatte, ob eine bergmännische, unterirdische Gewinnung des Bernsteins im Samlande ausführbar und zweckmässig sei, näher auf den Gräbereibetrieb in den Strandbergen ein, beschrieb das Verfahren und hob hervor, dass der Bernsteingehalt der eigentlich bernsteinreichen Schicht, der blauen Erde, zwischen $^1/_{20}$ und $^1/_3$ Pfund pro Kubikfuss schwankt, so dass man einen mittleren Gehalt von 1 Pfund Bernstein in 12 Kubikfuss der blauen Erde annehmen könne. Die ganze Production des Samlandes ist auf ungefähr 200,000 Pfund pro Jahr zu schätzen, wovon 100,000 Pfund auf das Schöpfen und Stechen, 30,000 Pfund

auf den Gräbereibetrieb in den Strandbergen des Samlandes und 70,000 Pfund auf die Baggerei fallen.

Der Werth des Bernsteins ist ausserordentlich verschieden nnd schwankt zwischen 3 Sgr. und mehreren 100 Thlr. pro Pfund; da der Werth des einzelnen Stückes durch Farbe, Grösse und Form desselben bestimmt wird. — Nur ein verhältnissmässig sehr kleiner Theil des Bernsteins eignet sich zur Herstellung von Cigarrenspitzen und Brochen, den Livorneser Olivenperlen und sonstigen Luxus- oder Kunstgegenständen; der bei Weitem grösste Theil, ganz gleichgiltig ob klar und durchsichtig oder undurchsichtig, wird zu Perlen, sogenannten Corallen, d. h. nur roh bearbeiteten rundlichen, aber durchbohrten und auf Schnüre aufgereihten Stücken von der verschiedensten Grösse verarbeitet, die bei den wenig cultivirten Völkerschaften, den Negerstämmen Afrika's, den Eingeborenen der Südseeinseln und den Bewohnern Ostasiens willige Abnahme finden und häufig als Tauschmittel gegen Naturproducte jener Gegenden ausserordentlich hoch verwerthet werden. — Man kann auf diese Corallen-Production wenigstens 50 p.C. des ganzen gewonnenen Quantums rechnen; das Absatzgebiet für die Hauptmasse des Bernsteins ist daher ein sehr ausgedehntes und der Absatz erscheint als ein sehr sicherer, da der Bernstein seit Herodot's Zeiten sich im Geschmacke jener Völkerstämme erhalten hat.

Etwa 40 p.C. des gewonnenen Bernsteins sind endlich wegen ihrer Undurchsichtigkeit, der Verunreinigung durch die verschiedensten organischen, theils thierischen, theils pflanzlichen Stoffe, theils wegen der Kleinheit der Stücke auch nicht einmal mehr zur Herstellung kleiner Perlen geeignet. Dieses Quantum, welches also etwa auf 80,000 Pfund per Jahr sich belaufen würde, wird nur noch als Räucherungsmittel verwendet, als welches der Bernstein bei verschiedenen religiösen Culten benutzt wird; theils wird aus demselben Bernsteinsäure, Bernsteinöl und Bernstein-Colophonium resp. Bernsteinlack dargestellt.

2) Ueber Lichtentwickelung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums an der Luft

theilt Hr. Heinr. Baumhauer folgende vorläufige Notiz mit:

„Vor einiger Zeit beobachtete ich an Kalium und Natrium, wenn sie sich an der atmosphärischen Luft oxydiren, in vollkommener Dunkelheit ein eigenthümliches weissliches Licht. Jedoch dauerte dasselbe nur so lange, bis die anfangs glänzende Oberfläche sich in eine Oxydhaut verwandelt hat. Kalium leuchtet intensiver und kürzere Zeit als Natrium, entsprechend der grösseren Affinität zu Sauerstoff. Man kann das Leuchten durch Anblasen mit dem Munde verstärken.

Weitere Mittheilungen über diese und ähnliche Lichterscheinungen, welche ich an langsam sich oxydirenden Stoffen bemerkte, behalte ich mir vor.“

---

3) Neue Methode der Feuervergoldung.

In einem sehr interessanten Berichte „das Hervorragende auf dem Gebiete der chemischen Technologie in der allgemeinen Industrie-Ausstellung in Paris im Jahre 1867“ im Kunst- und Gewerbeblatt des polyt. Vereins für das Königreich Bayern giebt Rud. Wagner folgende auf Mittheilungen des Artillerie-Commandanten Caron gegründete Notiz über eine von Dufresne erfundene neue Methode der Feuervergoldung und Versilberung, welche die Arbeiter minder beeinträchtige als das gewöhnliche Verfahren.

Die Feuervergoldung wird bekanntlich im Allgemeinen dadurch ausgeführt, dass man die zu vergoldenden Gegenstände mittelst einer Kratzbürste oder eines aus Messingdraht gefertigten Pinsels und einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Goldamalgam überzieht und dann durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt. Das in einer sehr dünnen Schicht auf der Oberfläche der Bronze oder des Kupfers zurückbleibende Gold liegt aber keineswegs — und hierin ist das Charakteristische der Feuervergoldung zu suchen — als getrennte Lage auf der Bronze, sondern es geht mit

letzterer theilweise eine Legirung ein, genau so, wie es beim Löthen der Fall ist, und schmilzt oberflächlich mit der Bronze zusammen. Eine Goldschicht, welche bis zu einer gewissen Tiefe auf den metallenen Gegenstand durch die Legirung der beiden Metalle gelöthet ist, muss begreiflicherweise besser haften als eine einfach aufgelegte Goldschicht, wie sie in der galvanischen Vergoldung wahrzunehmen ist, die man im technologischen Sinne als eine Art „Vergoldung mit Blattgold" betrachten kann. Daraus erklärt sich die grosse Haltbarkeit der Feuervergoldung, daraus folgt ferner, dass die galvanische Vergoldung nie an die Stelle der Quecksilbervergoldung treten wird, wenn es sich um solide und der Reibung unterliegende Vergoldung handelt.

In hygienischer Hinsicht bietet die Feuervergoldung für die Arbeiter grosse Nachtheile dar, indem dieselben fortwährend mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd umzugehen haben, ausserdem den Quecksilberdämpfen beim Ausglühen oder Abrauchen ausgesetzt sind. Ist nun in den französischen Werkstätten der letztere Uebelstand durch die von Darcet eingeführten Ventilations-Vorrichtungen zum grossen Theile beseitigt, so bleibt doch immer noch die Quecksilberlösung. Nach dem Verfahren von Dufresne ist nun das Auftragen des Amalgams dem Arbeiter abgenommen worden.

Die zu vergoldenden vorher ausgeglühten und abgebeizten Gegenstände werden mit dem positiven Pole einer Batterie verbunden und in ein basisch gemachtes Quecksilberbad getaucht. Letzteres wird dargestellt, indem man saures salpetersaures Quecksilberoxyd mit einem Gemisch von phosphorsaurem und kohlensaurem Natron neutralisirt und dann Cyankalium hinzusetzt, gerade so, als wenn es sich um die Herstellung eines Goldbades handelte. Der Gegenstand bedeckt sich mit einer dicken Quecksilberschicht. Hierauf wird er, ohne ihn vom Leitungsdrahte zu entfernen, in ein Goldbad (oder Silberbad), welches möglichst goldreich sein muss, getaucht und, sobald die Goldschicht die genügende Dicke erlangt hat, von neuem in das Quecksilberbad gebracht, wo er sich ein zweites Mal mit Quecksilber überzieht. Der auf

diese Weise mit Goldamalgam überzogene Gegenstand wird dann wie gewöhnlich dem Abrauchen etc. etc. unterworfen. Das Aussparen, Mattiren, die sogenannte rothe Vergoldung, die gelbe und grüne Färbung — alles dieses lässt sich bei dem neuen Verfahren mit Leichtigkeit hervorrufen. Es lässt sich sogar an einem Stücke Bronze Silber und Gold nach Belieben anbringen, da das Aussparen ebenso leicht ausführbar ist wie bei der galvanischen Vergoldung, während, wenn nach dem älteren Verfahren gewisse Stellen vor der Einwirkung des Amalgams geschützt bleiben sollen, ein dicker Ueberzug mit einer Spardecke von Leim und Kreide erforderlich ist, was die Production von feineren Details unmöglich macht.

Es liegt nun den Praktikern ob, zu entscheiden, ob in dem Verfahren von Dufresne in der That ein Fortschritt liegt. Nach einer Reclamation von P. Christofle und H. Bouilhet wäre übrigens schon 1860 die von Dufresne vorgeschlagene Methode als eine Erfindung von Ch. Christofle ausgeübt worden.

---

4) Platinfabrikation. Magnesium etc.

Wagner's eben angeführtem Bericht entnehmen wir folgende Notiz.

Die Aussteller von Platin auf der Pariser Ausstellung waren 1 von England, 1 von Russland, 3 von Frankreich und 1 von Preussen. Die Namen der Aussteller sind folgende:

1) Johnson, Matthey u. Comp. in London (Hatton-Garden);

2) Gebrüder P. u. A. Chapuis in Paris (rue du Renard St. Sauveur 8);

3) Desmoutis und Quennessen in Paris (rue Montmartre 56);

4) Godart und Labordenave in Paris (rue du Bouloi 7);

5) Kaiserliche Münze in St. Petersburg;

6) W. Heräus in Hanau (Provinz Hessen, Preussen).

Von diesen sechs Ausstellern wenden nur zwei zur Darstellung des Platins aus den Platinerzen das Verfahren von Deville und Debray an; in Frankreich, dem Heimathslande der neuen Schmelzmethode, will man seltsamerweise nichts davon wissen und benutzt immer noch im Wesentlichen das alte Verfahren von Wollaston, nach welchem erst Platinsalmiak und durch Glühen desselben Platinschwamm oder Mousse dargestellt wird, welches man durch Zusammenpressen bei starker Rothglühhitze in compactes Platin überführt. Nur eine kleine frauzösische Platinfabrik bezieht ihr Rohplatin vou England und sucht es durch Walzen, durch Druck und Prägwerke in die gangbaren Geräthe überzuführen. Das nach der Schmelzmethode erhaltene Platin sei nicht so rein und homogen wie das aus dem Platinschwamm dargestellte — diese Ansicht wird in Paris bei den grösseren Platinfabrikanten festgehalten. In Frankreich löthet man die Platinartikel mit Gold, in der englischen Fabrik von Johnson, Matthey u. Comp. dagegen bekanntlich mit Platin *(soudure autogène)*. Ein französischer Platinfabrikant behauptete, mit Platin allein könne man keine vollkommene Löthung erhalten und es sei stets eine Platinlegirung (mit Gold?), die man anwende. Herr Deville dagegen versicherte, dass man in der Fabrik von Matthey nur Platin und zwar völlig reines zum Löthen benutze.

Die reichste Platinausstellung zeigte die Fabrik von Johnson, Matthey u. Comp. in London, den deutschen Schwefelsäurefabriken und Affiniranstalten, sowie den chemischen Laboratorien (durch die Agentur des Herrn Hector Rössler in Frankfurt a./M.) bereits rühmlichst bekannt. Sie ist die erste und einzige Platinfabrik, welche die Schmelzmethode von Deville uud Debray vollständig adoptirt hat und seit fast 8 Jahren mit grösstem Erfolge ausübt*).

Unter den ausgestellten Objecten seien folgende hervorgehoben:

---

*) Auf der Londoner Ausstellung 1862 hatte Matthey durch einen massiven $2^1/_3$ Centner schweren Platinblock bewiesen, dass die Schmelzung der grössten Platinmasse nach Debray's Schmelzmethode ausgeführt werden kann.

1) ein Concentrirkessel für Schwefelsäure zur täglichen Concentration von 8 Tonnen (8000 Kilogrm. oder 160 Ctr.) Schwefelsäure. Preis 62,500 Frcs.;

2) ein Concentrirkessel für 5 Tonnen (5000 Kilogrm. oder 100 Ctr.) Schwefelsäure täglich. Preis 41,000 Frcs.;

3) ein Barren chemisch reines Platin, von dem Gewichte, das zur Herstellung eines Concentrirkessels für 5 Tonnen erforderlich ist. Preis 27,500 Frcs. (Diess repräsentirt den Platinwerth, folglich bleiben 13,500 Frcs. für die Arbeit.) Das nach der Schmelzmethode erhaltene Platin wird noch unter den Hammer gebracht, und geschmiedet, um es dicht zu machen;

4) mehrere Schwefelsäureheber, die vor der früher üblichen Construction den Vorzug haben, dass sie durch Bayonettverschluss mit dem Kessel in Verbindung stehen und leicht davon getrennt werden können;

5) ein Platinheber für Münz- und Affinirwerkstätten. Preis 7500 Frcs.;

6) Platinröhren mit Platin gelöthet und dann zu beliebiger Länge ausgezogen;

7) eine neue Construction eines Platinhutes (bereits im Jahre 1865 in Deutschland *) beschrieben).

Ausserdem Platindrähte, Platin-Iridium, Natrium-Amalgam (für die Goldgewinnung nach dem Verfahren von W. Crookes), ein 10 Pfund schwerer Obelisk von reinem Magnesium und zalreiche Proben von seltenen Metallen.

Die übrigen Platinaussteller liessen seit der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 keinen wesentlichen Fortschritt erkennen.

---

*) Jahresbericht der chem. Technologie 1865, p. 230.

5) Untersuchung des weissen Ueberzugs und der inneren schwarzen Masse eines Feuersteins von der Insel Rügen.

Von

Dr. K. Frisch.

a) Der weisse Ueberzug wurde mit schwach saurem Wasser abgewaschen, um die anhängende Kreide zu entfernen.

0,6945 Grm. mit kohlensaurem Natron geschmolzen gaben 0,680 Grm. Kieselsäure = 97,91 p.C.

0,6945 Grm. gaben 0,009 Grm. Eisenoxyd und Thonerde = 1,28 p.C.

0,6945 Grm. gaben 0,0055 Eisenoxyd = 0,53 p.C. Eisenoxyd + 0,75 p.C. Thonerde.

1,047 Grm. mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen gaben 0,016 schwefelsaures Natron = 0,006985 Natron = 0,66 p.C. dem Spuren von Kali beigemengt waren.

b) Von dem Kern des Feuersteins wurden

1,841 Grm. mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen und daraus 0,0120 Grm. schwefelsaures Natron erhalten = 0,005239 Natron = 0,28 p.C.

1,841 Grm. gaben 0,0100 Grm. Eisenoxyd + Thonerde = 0,54 p.C.

a) *Weisser Ueberzug.*		b) *Kern.*	
97,91 p.C.	$\ddot{S}i$	99,18 p.C.	$\ddot{S}i$
0,53 „	$\ddot{F}e$	0,54 „	$\ddot{F}e + \ddot{A}l$
0,75 „	$\ddot{A}l$ } 1,28		
0,66 „	$\dot{N}a$ + Spur $\dot{K}$	0,28 „	$\dot{N}a$
99,85		100,00	

XXI.

Ueber das Thallium und seine Verbindungen.

Von

Dr. Carstanjen.

II.

Thalliumoxydulsalze.

Kohlensaures Thalliumoxydul.

Die von Böttger angegebene Darstellungsweise des kohlensauren Thalliumoxydul durch allmähliche Oxydation und Kohlensäureaufnahme von feinvertheiltem metallischen Thallium an der Luft, liefert ein recht schönes, reines Präparat, ist aber zur Darstellung grösserer Mengen doch nicht sehr geeignet, wenigstens in der von ihm angegebenen Form. Man soll nach seiner Vorschrift nämlich das auf einem Filter befindliche, fein vertheilte metallische Thallium mit destillirtem Wasser übergiessen und das jedesmalige Filtrat von Neuem auf das Filter bringen, bis alles Thallium gelöst ist. Schon sehr bald fängt bei dieser Operation das kohlensaure Thalliumoxydul in den Poren des Filters an zu krystallisiren, die Flüssigkeit läuft äusserst langsam durch und es dauert lange, bis man so erheblichere Quantitäten des Salzes gewinnt. Die Darstellung des kohlensauren Tl gelingt ganz leicht durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Baryt. In der Wärme erfolgt die Umsetzung rasch und völlig befriedigend. Der schwefelsaure Baryt lässt sich leicht abfiltriren, das Filtrat ist völlig frei von schwefelsauren Salzen, wie man sich leicht nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Zusatz von salpetersaurem Baryt überzeugen kann. Es ist nöthig, den schwefelsauren Baryt mehrfach mit Wasser auszukochen, da wie ich schon früher bemerkte, fremde Niederschläge die löslichen Thalliumverbindungen sehr hartnäckig zurückhalten. Die abgedampfte und zur Krystallisation gebrachte Lösung des kohlensauren Salzes liefert lange, glasglänzende nadelförmige Säulen von TlO,CO_2; dieselben

sind gelblich gefärbt, nichtsdestoweniger aber ganz rein; die Ursache der gelblichen Färbung scheint organischer Natur zu sein. Versetzt man die gelbgefärbte Lösung der Krystalle mit Alkohol im Ueberschuss, so fällt ein schneeweisses Krystallpulver, während der Alkohol gelb gefärbt bleibt. Durch einmaliges Aufkochen mit Thierkohle lässt sich übrigens jede Spur von Färbung auch aus der wässerigen Lösung entfernen, das Salz krystallisirt dann in wasserhellen, mitunter sehr schön ausgebildeten Krystallen. Das neutrale kohlensaure Thalliumoxydul ist in absolutem Alkohol und Aether ganz unlöslich, schwer löslich in kaltem, erheblich leichter in heissem Wasser; es ist wasserfrei. Bei der Analyse gaben:

1,360 Substanz 1,463 TlO,SO_3, entsprechend 1,184 Tl oder 87,059 p.C. Tl. Die Formel TlO,CO_2 verlangt 87,013 p.C.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Salzes in der Hitze. Schon etwas über 150° C. decrepitirt es schwach und schmilzt dann zu einer in der Hitze rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten mit hellgelber Farbe erstarrt. Hat man die Erwärmung in einer zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so beobachtet man ausser der Abwesenheit von Wasser, dass die entweichenden Dämpfe befeuchtetes blaues Lakmuspapier deutlich röthen. Es giebt also in der Hitze Kohlensäure ab. Der gelbe Rückstand braust mit Säuren nicht auf, scheint also sämmtliche Kohlensäure entwickelt zu haben. Die Lösung reagirt nur auf Oxydulsalz. Schmelzt man das Salz längere Zeit in offenem Tiegel, so bleibt ein schwarzer Rückstand von glänzenden Flittern neben einer gelben Masse, die sich an den Tiegelwandungen leicht heraufzieht. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure, die ohne Kohlensäureentwickelung erfolgt, reagirt mit Ammoniak stark auf TlO_3, mit Salzsäure aber gleichzeitig auf TlO, ist also ein Gemenge beider Verbindungen. Das neutrale kohlensaure Salz reagirt deutlich alkalisch.

Saures kohlensaures Thalliumoxydul.

Versetzt man neutrales schwefelsaures Thalliumoxydul mit einer kalten gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem

Natron, so trübt sich die klare Flüssigkeit beim Erwärmen merklich, bevor eine Kohlensäureentwickelung eintritt und scheidet eine geringe Menge eines, wie es scheint, flockigen Salzes ab. Leitet man durch eine kalt gesättigte Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul mehrere Stunden lang in der Kälte einen Strom von Kohlensäure und setzt zu der so erhaltenen Flüssigkeit etwa das vierfache Volum Alkohol, so erhält man einen weissen Niederschlag, der aus verfilzten Nadeln besteht; aus dem alkoholischen Filtrat scheiden sich schon nach kurzer Zeit reichliche Mengen von feinen, wasserhellen, äusserst zarten Krystallnadeln ab, die beim Trocknen sehr stark zusammenfallen und höchstens ein Zehntel ihres ursprünglichen Volums einnehmen. Das Salz löst sich in ziemlich wenig kaltem Wasser. Die Lösung wird beim Kochen unter Kohlensäureentwickelung getrübt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1,725 Substanz gaben 1,723 TlO,SO_3, entsprechend 1,394 Tl oder 80,811 p.C.

Die Formel $TlO,2CO_2$ verlangt:

79,687 p.C.

Schwefelsaures Thalliumoxydul.

Das metallische Thallium löst sich nicht ganz so leicht wie Zink in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung. Aus der abgedampften Lösung krystallisiren bis 2 Zoll lange, spiessige Krystalle, die sich häufig auch in der breiten Richtung gut ausbilden und Neigung zu Zwillingsbildung zu haben scheinen. Die Zwillingskrystalle gleichen dem isländischen Doppelspath. Die Krystalle sind wasserhell, ziemlich hart und sehr zerbrechlich; sie verwittern nicht an der Luft. Das Salz lässt sich bis über den Schmelzpunkt erhitzen, ohne sich zu zersetzen. Verschiedene Versuche haben gezeigt, dass das Salz vollständig ohne Gewichtsabnahme sich ungefähr bei der Verdampfungstemperatur des Kochsalzes geschmolzen, längere Zeit erhalten lässt. Erhitzt man dasselbe über dem Gebläse, oder befördert direct den Luftzutritt zu der geschmolzenen Masse, so zersetzt es sich allmählich, indem schweflige Säure und Thalliumoxyd (Tl_2O_3)

gebildet wird. Es ist wasserfrei und die Krystalle enthalten auch kein Decrepitationswasser. Die vorbeschriebenen Eigenschaften machen das Salz ausserordentlich geeignet zur quantitativen Bestimmung des Thalliums in den meisten seiner Verbindungen, namentlich da sich auch Schwefelthallium durch Erhitzen mit Salpetersäure und einigen Tropfen Schwefelsäure leicht in schwefelsaures Thalliumoxydul umwandeln lässt. Wird das Salz in einem Strom von reinem Wasserstoffgas erhitzt, so schmilzt es zuerst zu einer klaren, ungefärbten Flüssigkeit, die sich bald schwärzt. Von diesem Moment an fängt das entweichende und angezündete Wasserstoffgas mit blauer Schwefelflamme an zu brennen; das gebildete Schwefelthallium wird also sofort wieder zersetzt und metallisches Thallium gebildet. Als die Erhitzung im Wasserstoffgasstrome längere Zeit fortgesetzt worden war, bestand der Rückstand in der Kugelröhre aus metallischem Tl, Schwefelthallium und schwefelsaurem Thalliumoxydul; es ist mir nicht gelungen, letzteres vollständig auf diese Weise zu zersetzen.

Saures schwefelsaures Thalliumoxydul.

Setzt man zu einer Lösung von metallischem Tl in überschüssiger concentrirter SO_3 wenig Wasser, so scheidet sich ein weisses, scheinbar amorphes Pulver aus, das man auf Biscuitporcellan sammeln und abtropfen lassen kann. Das Salz schmilzt, wenn die zuerst vorhandene überschüssige SO_3 verdampft ist, zuerst ruhig, ohne weitere Dämpfe auszustossen; bei weiterem Erhitzen entwickelu sich plötzlich wieder viele Dämpfe von reiner SO_3, die Masse fängt an dickflüssiger zu werden und man erhält schliesslich das früher beschriebene einfach schwefelsaure Thalliumoxydul. Löst man das zweifachsaure Salz in heissem Wasser, so krystallisirt zuerst nur einfach schwefelsaures Thalliumoxydul heraus. Aus der sauren Mutterlauge scheiden sich nach einigen Tagen ganz kurze, dicke säulenförmige Kryställchen des zweifach schwefelsauren Salzes ab. Dieselben verhalten sich beim Glühen ebenso wie das eben beschriebene zweifach saure Salz.

Salpetersaures Thalliumoxydul.

Metallisches Thallium löst sich in Salpetersäure von allen Säuren am leichtesten. In mässig concentrirter Säure erfolgt die Lösung unter Bildung rother Dämpfe, also unter Zersetzung der Säure; mit ganz verdünnter Säure tritt Wasserstoffentwickelung ein. Man kann also auch beim Tl die Säure von solcher Concentration wählen, dass gar keine Gasentwickelung eintritt; es bildet sich dann, wie bekannt, neben dem salpetersauren Metallsalz salpetersaures Ammoniak. Das salpetersaure Thalliumoxydul ist bedeutend löslicher wie die bisher beschriebenen Salze; namentlich von heissem Wasser wird es in sehr grosser Menge aufgenommen. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in ziemlich grossen, meist milchweissen und nicht durchsichtigen Krystallen, die ebenfalls vorzugsweise in der Längsrichtung ausgebildet sind. Das Salz ist wasserfrei und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

1,206 Grm. Substanz gaben 1,143 TlO,SO_3, entsprechend 0,925 Tl oder 76,699 p.C.

Die Formel des wasserfreien Salzes verlangt 76,691 p.C. Tl.

Das salpetersaure Thalliumoxydul schmilzt in der Hitze zuerst zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die, einer höheren Temperatur ausgesetzt, weisse Dämpfe ausstösst, welche die Flamme schön grün färben. Die flüchtigen Zersetzungsproducte bedürfen ebenso wie die des essigsauren Salzes noch einer besonderen Untersuchung. Die nach längerem Glühen im Porcellantiegel zurückbleibende Masse ist schwarz gefärbt; die wässerige Lösung derselben entwickelt mit SO_3 rothe Dämpfe, enthält also salpetrigsaures Thalliumoxydul. Ammoniak bringt in der Lösung einen braunen Niederschlag hervor; es ist also auch TlO_3 gebildet.

Phosphorsaures Thalliumoxydul.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit Thallium sind vor einiger Zeit von Lamy einer eingehenden Untersuchung gewürdigt worden. Ich beschränke mich hier darauf, über die interessanteste derselben, das unlösliche dreibasisch phosphorsaure Thalliumoxydul einige Beobachtungen mitzu-

theilen. Versetzt man irgend eine neutrale Thalliumoxydullösung mit phosphorsaurem Natron und fügt dann einige Tropfen Ammoniak hinzu, so sieht man nach einigen Augenblicken zuerst nur wenige Krystallnadeln in der Flüssigkeit hin- und herschiessen; sehr bald vermehrt sich die Menge derselben erheblich, namentlich beim Schütteln und wenn die Flüssigkeiten einigermaassen concentrirt waren, so erstarren sie in kurzer Zeit zu einem dicken Brei von seideglänzenden Nadeln. Für neutrale Thalliumoxydullösungen ist die Erscheinung als Reaction recht gut anzuwenden, da selbst in sehr verdünnten Lösungen, wenn auch erst nach längerer Zeit die Krystallbildung eintritt. Die geringste Menge von Ammoniaksalzen aber verhindert die Reaction vollständig; löst man den gebildeten Krystallbrei in einigen Tropfen Säure, z. B. Essigsäure, und fügt dann wieder Ammoniak hinzu, so tritt die Erscheinung nie wieder ein. Auch jedes direct zugesetzte neutrale Ammoniaksalz löst das dreibasisch phosphorsaure Thalliumoxydul mit der grössten Leichtigkeit.

Thalliumoxydul und Chromsäure.

Die Chromsäure verbindet sich mit dem Thalliumoxydul in zwei Verhältnissen und bildet damit ein einfach und ein zweifach saures Salz. Ersteres entsteht, wenn man eine Lösung von Chromsäure kochend vollständig mit einer Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul sättigt oder wenn man ein neutrales Thalliumoxydulsalz mit neutralem chromsauren Kali fällt. Das Salz ist schön gelb gefärbt und dem frisch gefällten chromsauren Bleioxyd sehr ähnlich. In mässig concentrirter Essigsäure ist es in der Kälte ganz unlöslich und wird auch beim Kochen kaum merklich gelöst. Ebenso verhält sich ganz verdünnte Salpetersäure. Auch von verdünntem Ammoniak wird es in der Kälte nicht aufgenommen und beim Kochen nur in Spuren gelöst. Kohlensaures Natron lässt es ebenfalls indifferent. Schon von verdünnter Salzsäure dagegen wird es ziemlich stark angegriffen; concentrirte scheidet sofort Thalliumchlorür ab und die überstehende Flüssigkeit färbt sich durch Reduction grün. Schwefelsäure verwandelt bei grosser Verdünnung die Verbindung in der

Kälte langsam, beim Erwärmen schneller in zweifach saures Salz, sofort an der rothen Färbung zu erkennen. Concentrirte SO_3 wirkt schon in der Kälte eingreifender zersetzend; die Verbindung wird missfarbig, nach einigem Stehenlassen scheidet sich ein schwach violett gefärbtes Pulver ab, die darüber stehende Flüssigkeit ist grün. Wirklich scheint das Thalliumoxydul ausserordentliche Neigung zur Alaunbildung zu haben. Wird die concentrirte schwefelsaure Lösung des chromsaureu Salzes vorsichtig verdünnt, so krystallisirt auch direct Chromalaun heraus. Es scheint sich also die Chromsäure zu Gunsten der Alaunbildung zu reduciren. Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol lässt sich aus dem chromsauren Thalliumoxydul mit grosser Leichtigkeit Thalliumchromalaun in zollgrossen Krystallen darstellen. Der betreffende Alaun ist sehr dunkel, fast schwarz gefärbt und im durchfallenden Lichte roth; er zeigt weder in seiner Zusammensetzung noch in seinen sonstigen Eigenschaften irgend einen Unterschied von den andern Chromalaunen.

Saures chromsaures Thalliumoxydul.

Das saure chromsaure Thalliumoxydul entsteht durch Fällung der neutralen Oxydulsalze durch saures chromsaures Kali oder durch Auflösen des kohlensauren Salzes in überschüssiger Chromsäure. Es ist ein rothes, unlösliches Krystallpulver von der Farbe des sauren Kalisalzes. Es setzt sich viel leichter wie das einfach saure Thalliumsalz aus seinen Lösungen ab. Gegen Lösungsmittel verhält es sich fast genau wie ersteres. Die bedeutende Unlöslichkeit beider Verbindungen machen dieselbe unter Umständen recht geeignet zur quantitativen Bestimmung des Thallium.

Mit vielen Salzen lässt sich die Fällung direct vornehmen; sie geschieht am Besten in neutraler, schwach essig- oder salpetersaurer Lösung, auch geringe Mengen von überschüssigem Ammoniak oder kohlensaurem Natron sind nicht schädlich. Das einfach chromsaure TlO lässt sich ohne Zersetzung bis über seinen Schmelzpunkt erhitzen; bevor es schmilzt, färbt es sich wie das chromsaure Bleioxyd bedeutend dunkler. Beim weiteren Erhitzen stösst es Dämpfe aus,

die auf Tl reagiren; die erstarrte Masse ist dann schwarzbraun und zeigt einen krystallinischen Bruch. Verdünnte Säuren lösen daraus Chromoxyd mit grüner Farbe und lassen unzersetzt gebliebenes rothes, chromsaures Salz zurück. Behufs der Analyse wurden die Salze mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Alkohol gekocht. Durch kochendes Ammoniak wurde dann das Chromoxyd gefällt, abfiltrirt, geglüht und gewogen. Im Filtrat wurde das Tl durch Schwefelammonium abgeschieden, durch Salpetersäure in schwefelsaures Thalliumoxydul verwandelt und als solches in der bekannten Weise bestimmt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

Für Salz I. 1,320 Substanz gaben 0,191 Cr_2O_3, entsprechend 0,252 CrO_3 oder 19,090 p.C. CrO_3.

1,320 Substanz gaben 1,265 TlO,SO_3 oder 1,024 Tl, entsprechend 77,575 p.C.

Für Salz II. 1,024 Substanz gaben 0,248 Cr_2O_3, entsprechend 0,326 CrO_3 oder 31,835 p.C. CrO_3.

1,024 Substanz gaben 0,820 TlO,SO_3, entsprechend 0,663 Tl oder 64,755 p.C. Tl.

Zusammenstellung.

Salz I.

		Ber.	Gef.
Tl	204	77,870 p.C.	77,575 p.C.
O	8	— „	— „
CrO_3	50	19,084 „	19,090 „
	262		

Salz II.

		Ber.	Gef.
Tl	204	65,384 p.C.	64,755 p.C.
O	8	— „	— „
$2CrO_3$	100	32,820 „	31,835 „
	312		

Thalliumoxydul und Uebermangansäure.

Setzt man zu einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Thalliumoxydul einige Tropfen einer Lösung von übermangansaurem Kali, so entsteht sofort ein dicker rothbrauner Niederschlag, während die Flüssigkeit, wenn der Nieder-

schlag sich gesetzt hat, wasserhell erscheint. Durch weiteren Zusatz von übermangansaurem Kali, bis die Flüssigkeit roth wird, lässt sich alles Thallium aus derselben entfernen. Bleibt der zuerst gebildete Niederschlag längere Zeit unter Wasser stehen oder wird er auch nur mässig erwärmt, so geht die ursprünglich rothbraune Farbe desselben in reines Braun über. Das Product der Reaction scheint keineswegs einfach zu sein; der Niederschlag besteht weder aus reinem übermangansauren Thalliumoxydul noch aus Thalliumoxyd (TlO_3), obwohl er entschieden beide enthält, wie die folgenden Versuche zeigen.

Fällt man schwefelsaures Thalliumoxydul mit einer unzureichenden Menge von übermangansaurem Kali und filtrirt augenblicklich ab, so erhält man ein wasserhelles Filtrat; setzt man zu demselben Ammoniak im Ueberschuss, so entsteht zuerst ein weisslicher Niederschlag, der sich beim Stehen an der Luft und noch schneller beim Kochen rasch bräunt. Filtrirt man denselben dann ab, wäscht ihn aus und untersucht ihn, so findet man, dass er keine Spur Tl enthält, sondern aus Manganoxydhydrat besteht; es hat sich also offenbar ein Manganoxydulsalz gebildet und man könnte danach vermuthen, dass man sämmtliches niedergeschlagene Tl als unlösliches Oxyd auf dem Filtrum hätte und die Uebermangansäure ganz zu Oxydulsalz reducirt wäre. Diess ist aber nicht der Fall. Versucht man den auf dem Filter befindlichen Niederschlag nämlich mit kaltem Wasser auszuwaschen, so läuft dasselbe nur so lange ungefärbt durch, wie noch überschüssiges Thalliumsalz vorhanden war, von da ab färbt sich die Flüssigkeit wieder roth und es geht Uebermangansäure durch das Filter. Erst nach sehr langem Auswaschen erhält man einen Rückstand auf dem Filter, der kein Mangan mehr enthält. Sehr bemerkenswerth ist es, dass sich die mittleren Oxydationsstufen des Mangan, Mn_2O_3 und MnO_2 bei der ganzen Reaction gar nicht zu bilden scheinen, sondern nur Manganoxydulsalz, während doch von vornherein die höhere Oxydationsstufe des Tl entsteht. Diess lässt sich folgendermaassen nachweisen: Setzt man sofort nach der Fällung der Thalliumlösung durch übermangansaures Kali zu der unfiltrirten

Substanz Salzsäure, so bildet sich eine klare, wasserhelle Lösung und ein Niederschlag von weissem Chlorthallium. Filtrirt man denselben ab, fällt das Filtrat durch Ammoniak bei Gegenwart überschüssiger Ammoniaksalze und filtrirt sehr rasch ab, so enthält der dunkelbraune Niederschlag *nur* Thalliumoxyd (TlO_3) und *kein* Mangan, was vorhanden sein müsste, wenn die Flüssigkeit eine andere Oxydationsstufe des Mangan als Oxydul enthalten hätte. Durch Schwefelsäure oder viel Essigsäure lässt sich der zuerst entstandene Niederschlag einer Thalliumlösung durch übermangansaures Kali lösen, die klare Flüssigkeit reagirt dann ebenfalls gegen Ammoniak auf TlO_3. Es scheint sich also je nach der Concentration der Flüssigkeit ein Theil der Uebermangansäure vollständig zu zersetzen, TlO_3 zu bilden und zu MnO-salz reducirt zu werden, während ein anderer Theil wenigstens vorübergehend mit dem TlO eine Verbindung bildet. In sehr verdünnten Lösungen tritt vorwiegend die erstere, in ganz concentrirten mehr die letztere Reaction ein.

Oxalsaures Thalliumoxydul.

Löst man kohlensaures Thalliumoxydul in reichlich überschüssiger Oxalsäure und verdampft zur Krystallisation, so erhält man ein Salz, das in sehr grossen, schön glänzenden Blättern krystallisirt; dasselbe ist in heissem Wasser viel löslicher wie in kaltem und kann mit kaltem Alkohol abgewaschen werden, in heissem löst es sich ziemlich erheblich. Behufs der Analyse wurde das trockene Salz in einem Platintiegel mit englischer Schwefelsäure übergossen und dieselbe abgeraucht bis keine Gewichtsveränderung mehr eintrat.

2,769 Grm. oxalsaures Salz gaben 1,709 TlO,SO_3, entsprechend 1,383 Thallium oder 49,945 p.C.

Die Formel des vierfach oxalsauren Tl verlangt:

		Ber.		Gef.	
C_8	48	—	p.C.	—	p.C.
H_7	7	—	„	—	„
Tl	204	48,687	„	49,945	„
O_{30}	160	—	„	—	„
	419				

Neutralisirt man verdünnte Oxalsäure vollständig mit kohlensaurem Thalliumoxydul, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr eintritt und dampft die Lösung ab, so erhält man kurze säulenförmige Krystalle von neutralem oxalsauren Thalliumoxydul. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und seine Lösung reagirt deutlich alkalisch. Bei der Analyse gab dasselbe, ebenso wie das vierfach saure Salz behandelt, folgende Resultate:

1,834 Substanz gaben 1,625 TlO,SO_3, entsprechend 1,315 Tl oder 71,701 p.C. Das Salz hat also 3 Atome Wasser und die Zusammensetzung $C_2Tl_2O_4.H_2O + 3H_2O$.

Die Rechnung verlangt 71,831 p.C. Tl.

Das einfach saure Salz schmilzt, nur wenig über 100° C. erwärmt, zuerst in seinem Krystallwasser; es zeigen sich bei weiterem Erhitzen in der weissen, schäumenden Masse hellglänzende Metallkugeln, die bald zusammenfliessen und einen Regulus von reinem metallischen Tl bilden. Es wird dabei kein brennbares Gas entwickelt, sondern nur Wasser und Kohlensäure. Bei der Zersetzung des vierfach oxalsauren Salzes durch Hitze bleibt ebenfalls nur metallisches Thallium zurück; es entwickelt sich aber neben Kohlensäure und Wasser auch Kohlenoxydgas, aus der Zersetzung der überschüssigen Oxalsäure hervorgehend.

Essigsaures Thalliumoxydul.

Kohlensaures Thalliumoxydul löst sich leicht in Essigsäure. Beim Verdampfen scheinen sich zuweilen geringe Mengen eines Salzes abzuscheiden, das sich beim Erkalten nicht vermehrt. Dampft man die Flüssigkeit weiter ab, so färbt sie sich zuerst schwarzbraun und stösst dann äusserst widerlich riechende, heftige Kopfschmerzen und Schwindel erregende Dämpfe aus. Lässt man nun erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer bräunlichen Masse von krystallinischem Gefüge. Bei gelindem Erwärmen schmilzt die Masse und es treten sehr übelriechende Zersetzungsproducte auf, die eine in die Nähe gebrachte Flamme prachtvoll grün färben; selbst in bedeutender Entfernung von der Verdampfungsstelle und bei nur mässiger Temperatur wirken die Dämpfe augen-

blicklich auf jede Flamme. Bei weiterem Erhitzen bleibt zuletzt eine schwärzliche Masse zurück, die bei Druck oder Reiben Metallglanz annimmt. Dieselbe besteht aus metallischem Tl und feinvertheilter Kohle. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Wasserstoffgas, während die Kohle unverändert bleibt. Oxydsalz (TlO_3) wird gar nicht gebildet; Ammoniak lässt die schwefelsaure Lösung ganz unverändert. Die früher erwähnte festgewordene Masse lässt sich aus absolutem Alkohol krystallisirt erhalten; die Substanz besteht dann aus weichen, weissen perlmutterglänzenden Blättchen, deren Lösung sehr stark alkalisch reagirt und die Haut fast noch heftiger corrodirt wie kaustische Thalliumoxydullösungen; auf die Hand gebracht erzeugt sie sofort einen weissen Fleck und beim Reiben wird die ganze Epidermis entfernt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet absoluter Aether eine ölige Flüssigkeit ab, die isolirt zu den oben erwähnten weichen, weissen Krystallblättern erstarrt. Auch dieses reine Salz entwickelt beim Erhitzen eine flüchtige organische Thalliumverbindung, mit deren näherer Untersuchung ich beschäftigt bin.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

2,599 Grm. essigsaures Salz gaben 2,439 TlO,SO_3, entsprechend 1,974 Tl oder 75,951 p.C. Die Berechnung des neutralen essigsauren Salzes verlangt 75,000 p.C.

		Ber.		Gef.	
C_8	48	—	p.C.	—	p.C.
H_8	8	—	„	—	„
Tl_2	408	75,000	„	75,951	„
O_{10}	80	—	„	—	„
	544				

Thallium und Weinsteinsäure.

Neutralisirt man Weinsteinsäure mit kohlensaurem Thalliumoxydul, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr erfolgt und dampft die Lösung bis zur Syrupsconsistenz ein, so erhält man nach einigen Tagen grosse, wasserhelle Krystalle des neutralen weinsauren Thalliumoxyduls. Das Salz ist schon von Kuhlmann untersucht worden und erhielt er das-

selbe in äusserst feinen Krystallnadeln. Es scheint demnach dimorph zu sein. Das von mir erhaltene Salz krystallisirte in etwa 2‴ langen und mindestens $1^1/_2$‴ dicken, sehr wohlausgebildeten Krystallen, die dem quadratischen System anzugehören scheinen. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfliesslich. Die Lösung des mehrfach umkrystallisirten Salzes reagirt deutlich alkalisch. An der Luft halten sich die Krystalle unverändert und verwittern nicht. Behufs der Analyse wurde die Lösung mit Schwefelammonium gefällt, das Schwefelthallium durch Salpetersäure und einige Tropfen Schwefelsäure in TlO,SO_3 umgewandelt und als solche bestimmt. Die Analyse ergab folgende Resultate:

2,030 Substanz gaben 1,850 TlO,SO_3, entsprechend 1,497 Tl oder 73,743 p.C. Die Formel verlangt 73,913 p.C.

Setzt man zu einer Lösung des neutralen Salzes freie Weinsteinsäure, so entsteht nach kurzer Zeit ein schwerer krystallinischer Niederschlag von saurem, weinsauren Thalliumoxydul. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Krystalle scheinen dem sauren, weinsauren Kali isomorph zu sein. Erhitzt man das neutrale weinsaure Salz im bedeckten Tiegel, so schwärzt es sich zuerst und riecht nach Caramel, dann stösst es weisse Dämpfe aus, die die Flamme schön grün färben und bläht sich stark auf; es hinterlässt eine sehr poröse, leichte Kohle, die kleine Kugeln von geschmolzenem Thallium enthält.

Thalliumchlorür.

Das Thalliumchlorür entsteht, wenn die Lösung eines Thalliumoxydulsalzes mit Salzsäure versetzt wird; es fällt dann zuerst ein äusserst voluminöser, weisser, käsiger Niederschlag, der die grösste Aehnlichkeit mit AgCl hat; nach dem Schütteln setzt sich derselbe aus der Flüssigkeit leicht ab. Bei längerem Stehen wird der Niederschlag feinkörnig und verringert sein Volum beträchtlich. Das Thalliumchlorür ist in salzsäurehaltigem Wasser äusserst schwer löslich, etwas leichter löslich ist es in reinem Wasser, so dass sich, wenn man dasselbe mit reinem Wasser auszuwaschen versucht, das

Filtrat häufig zu trüben beginnt, wenn keine Salzsäure mehr vorhanden ist. Auch in Ammoniak ist das Chlorür fast unlöslich. Kochendes kohlensaures Natron löst es in der Hitze unzersetzt und kann man es aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt erhalten. Schwefelsäure, namentlich concentrirte, verwandelt es unter Salzsäureentwickelung in schwefelsaures Thalliumoxydul, Salpetersäure bildet daraus beim Kochen vollständig Thalliumchlorid, $TlCl_3$, welches dann durch Ammoniak mit brauner Farbe fällbar ist. Im bedeckten Tiegel geschmolzen, bildet es eine hornartige, gelbliche Masse, die mit dem Messer, wenn auch schwer, zu schneiden ist. Das Thalliumchlorür scheint grosse Neigung zu haben, mit anderen Chlormetallen Doppelverbindungen einzugehen. In einer heissen Lösung von Quecksilberchlorid z. B. löst es sich leicht auf und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei von sehr langen schön seideglänzenden Nadeln der Doppelverbindung. Das neue Doppelsalz ist auffallender Weisse äusserst leicht; es verdampft noch leichter wie Thalliumchlorür und färbt die Gasflamme prachtvoll grün; es eignet sich also besonders dazu, die Flammenreaction auf Tl zu zeigen. Behufs der Analyse wurde eine gewogene Quantität der Verbindung mit Schwefelsäure übergossen, behutsam abgedampft, zuerst langsam, dann stärker bis zur völligen Verflüchtigung des schwefelsauren Quecksilberoxyds erhitzt. Aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Thalliumoxydul wurde der Thalliumgehalt berechnet. Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die Substanz in ein Verbrennungsrohr gebracht, welches an der ausgezogenen Spitze zuerst kohlensaures Manganoxydul, dann die Substanz innig mit metallischem Kupfer gemengt und endlich eine 6 bis 7 Zoll lange Schicht von durch H reducirtem Kupfer enthielt. Das vordere Ende des Rohrs war ausgezogen und die abwärts gebogene Spitze tauchte in ein mit Wasser gefülltes Kölbchen. Bei der Ausführung der Analyse wurde zuerst der vordere, mit metallischem Kupfer gefüllte Theil des Rohrs zum lebhaften Glühen gebracht, dann die Substanz allmählich bis zur völligen Zersetzung erhitzt und schliesslich durch die aus dem kohlensauren Manganoxydul entwickelte Kohlensäure der Queck-

silberdampf vollständig in die Vorlage übergetrieben. Das Quecksilber wurde in metallischem Zustand gewogen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

2,313 Substanz gaben 1,421 TlO,SO_3, entsprechend 1,150 Tl oder 49,719 p.C. Tl.

1,374 Substanz gaben 0,334 Hg oder 24,307 p.C. Hg.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel:

$$TlCl + HgCl_2,$$

welche verlangt Tl = 49,756 p.C. und Hg = 24,390 p.C.

Thalliumchlorür löst sich ziemlich leicht in einer kochenden Chlorzinklösung; beim Erkalten derselben erhält man mehr oder weniger ausgebildete Krystalle einer Doppelverbindung.

In einer schwach angesäuerten Lösung von Roseokobaltchlorid ist das Thalliumchlorür ebenfalls nicht unbeträchtlich löslich; aus der erkalteten Lösung krystallisiren nicht näher untersuchte orangefarbene Nadeln eines Doppelsalzes.

Thalliumjodür.

Die löslichen Thalliumoxydulsalze werden durch Jodkalium sehr vollständig gefällt, so dass letzteres ein ausgezeichnetes Reagens für die löslichen Thalliumverbindungen abgiebt. Mit der Spectralreaction ist aber dieselbe doch durchaus nicht zu vergleichen, selbst eine gewöhnliche Leuchtgasflamme zeigt Tl in einer am Platindraht hineingebrachten Lösung noch deutlich an, wenn durch Jodkalium nach stundenlangem Stehen nur eine schwache Gelbfärbung, aber kein Niederschlag mehr erreicht wird. Das Thalliumjodür ist übrigens in einer jodkaliumhaltigen Lösung noch bedeutend schwerer löslich wie in reinem Wasser, es ist diess ein Umstand, der sich bei Thalliumbestimmungen als Jodür oft höchst unangenehm geltend macht, da wenn das Waschwasser kein Jodkalium mehr enthält, das Filtrat sich so bedeutend zu trüben beginnt, dass man alles Vertrauen zur Sicherheit der Bestimmung verliert. Ein Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zum Waschwasser verringert den Fehler bedeutend, da bei Gegenwart derselben das Thalliumjodür ebenfalls sehr schwer löslich ist. In der Hitze schmilzt das Thalliumjodür ziemlich

leicht zu einer dunkelbraunrothen Flüssigkeit, die zu einer anscheinend krystallinischen, schmutzig graugelben Masse erstarrt. Dieselbe ist auch noch mit dem Messer zu ritzen, aber doch härter und spröder als das Thalliumchlorür.

Thalliumbromür.

Bromkalium fällt die Thalliumoxydulsalze ziemlich vollständig. Der Niederschlag ist käsig und weiss, dem Chlorür sehr ähnlich, doch zeigt er einen schwachen Stich ins Gelbliche. In der Hitze schmilzt er zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten mit hellgelber Farbe erstarrt und die grösste Aehnlichkeit mit dem geschmolzenen Chlorür zeigt.

Thallium und Cyan.

Selbst eine sehr gesättigte Cyankaliumlösung bringt in concentrirten Thalliumoxydulsalzen fast nur eine Trübung hervor; das Thalliumcyanür scheint also sehr leicht löslich zu sein. Eine interessante Doppelverbindung desselben ist das Cyanplatin-Cyanthallium. Ich habe dasselbe auf folgende Weise dargestellt. Zur Darstellung der Platincyanwasserstoffsäure wurde Platincyankalium mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Der voluminöse blaue Niederschlag in Wasser suspendirt und HS eingeleitet. Die durch vorsichtiges Eindampfen concentrirte Platinblausäure neutralisirte ich dann mit kohlensaurem Thalliumoxydul. Die Flüssigkeit setzte häufig gelbe Niederschläge von sehr wechselnder Zusammensetzung ab; meistens enthielten dieselben kein Tl, sondern Cyan, Platin und Wasser in wechselnden Verhältnissen. Aus der freiwillig verdunstenden Lösung erhielt ich dann blutrothe Nadeln von PtCy.TlCy. Die Krystalle zeigen beim auffallenden Licht lebhaft metallgrünen Flächenschimmer. Ferrocyankalium bringt in concentrirten Thalliumoxydullösungen einen weisslich gelben krystallinischen Niederschlag von Thalliumeisencyanür hervor. Ob derselbe neben dieser Verbindung noch Kaliumeisencyanür enthält, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.

Ferridcyankalium schlägt selbst sehr concentrirte Thalliumoxydullösungen nicht nieder. Nach einiger Zeit entstehen

in der Flüssigkeit dunkelgrüne, grössere Krystalle einer nicht näher untersuchten Verbindung.

Thalliumrhodanür.

Rhodankalium erzeugt in Thalliumoxydullösungen einen starken weissen, käsigen Niederschlag, dem Chlorür sehr ähnlich. Im Ueberschuss des Fällungsmittels ist der Niederschlag beim Erwärmen leicht löslich und aus der erkalteten Lösung krystallisiren schöne grosse, stark glänzende prismatische Krystalle einer Doppelverbindung von Rhodanthallium mit Rhodankalium. In der Hitze schmilzt das Thalliumrhodanür leicht, färbt sich dann dunkler und hinterlässt schliesslich eine schwarze, glänzende krystallinische Masse, die nur aus Schwefelthallium zu bestehen scheint.

Bei der nächsten Abhandlung, die hauptsächlich die Thalliumoxydsalze behandeln soll, habe ich noch einige Oxydulsalze nachzutragen, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

XXII.

Mittheilungen

von

C. F. Schönbein.

I. Ueber die Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und andern ähnlichen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs auf das Wasser.

Aus schon früher von mir angegebenen Gründen nehme ich an, dass der in dem sogenannten ozonisirten Terpentinöl enthaltene und auf andere Materien noch übertragbare Sauerstoff in dem gleichen Zustande sich befinde, in welchem dieser Körper zur Hälfte im Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, d. h. als Θ und dass somit das besagte Oel eine dem HO_2 vergleichbare Sauerstoffverbindung sei.

Unlängst ist von mir gezeigt worden, dass nicht nur die sämmtlichen Camphene und sonstigen flüssigen Kohlenwasser-

stoffe, sondern auch manche O-haltigen ätherischen und fetten Oele Sauerstoff in der Weise aufnehmen, dass ein Theil desselben noch im beweglichen oder abtrennbaren Zustande sich befinde. Wie ich glaube, dürfte es als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme gelten, wenn der im Terpentinöl u. s. w. enthaltene Sauerstoff unter Bildung von HO_2 auf das Wasser sich überführen liesse und wie die nachstehenden Angaben zeigen werden, lässt sich eine solche Uebertragung auch leicht bewerkstelligen.

In einer meiner letzten Mittheilungen ist zwar bemerkt, dass weder das Terpentinöl noch irgend ein anderer flüssiger Kohlenwasserstoff, auch wenn noch so reichlich mit beweglichem Sauerstoff beladen, den letzteren an reines Wasser abzugeben vermöge, wie daraus erhellt, dass beim Schütteln solcher Θ-haltigen Flüssigkeiten mit blossem Wasser kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffs lässt sich jedoch diese Uebertragung rasch erzielen, dadurch nämlich, dass man anstatt des reinen Wassers gesäuertes, am Besten solches anwendet, welches etwa 2 p.C. Schwefel- oder Salpetersäure enthält.

Schüttelt man Terpentinöl von 2—3 p.C. Θ-Gehalt mit seinem zwei- oder dreifachen Raumtheile gesäuerten Wassers nur wenige Minuten lang lebhaft zusammen, so wird ein Raumtheil dieser vom Oele getrennten Flüssigkeit mit Hülfe einiger Tropfen verdünnter Chromsäure einen Raumtheil Aether beim Schütteln tief lasurblau färben. Da diese Reaction allein schon die HO_2-Haltigkeit des gesäuerten Wassers ausser Zweifel stellt, so ist die Angabe beinahe überflüssig, dass dasselbe unter ziemlich lebhafter Entbindung von Sauerstoffgas die Lösungen der Permanganate sofort entfärbe, mit den Superoxyden des Mangan und Blei Sulfate oder Nitrate und mit CrO_3 schwefel- oder salpetersaures Chromoxyd bilde.

Der Grund, wesshalb die stärkeren Säuren das Wasser befähigen, dem Terpentinöl u. s. w. beweglichen Sauerstoff zu entziehen, scheint mir in ihrer grossen Neigung zu liegen, mit HO_2 ziemlich innige Verbindungen einzugehen; jedenfalls hat mich dieses Verhalten bewogen, das Θ-haltige Terpen-

tinöl mit gesäuertem Wasser zu behandeln, es für möglich haltend, dadurch den mit dem Camphen vergesellschafteten Sauerstoff zur chemischen Verbindung mit Wasser bestimmen zu können. Nach meinen Versuchen erhält man auch bei Anwendung essig- oder ameisensäurehaltigen Wassers HO_2, obwohl diese Säuren ungleich schwächer als die Schwefel- oder Salpetersäure wirken und hiermit hängt unstreitig die Thatsache zusammen, dass Θ-reiches Terpentinöl längere Zeit auch mit ungesäuertem Wasser geschüttelt, zwar sehr kleine aber mittelst Chromsäure und Aether doch noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxyd erzeugt. Während nämlich das genannte Camphen mit Sauerstoff sich beladet, wird neben harzigen Materien bekanntlich auch einige Ameisensäure gebildet, wesshalb Θ-reiches Terpentinöl ziemlich stark sauer reagirt. Und dass dieser Säuregehalt des Camphens es sei, unter dessen Einfluss ein Theil des vorhandenen beweglichen Sauerstoffs an das Wasser tritt, geht daraus hervor, dass die HO_2-Bildung nicht mehr erfolgt, wenn die Säure des Terpentinöls an ein Alkali gebunden wird, während das neutralisirte Oel mit gesäuertem Wasser geschüttelt, sofort wieder Wasserstoffsuperoxyd erzeugt. Gleich dem Θ-haltigen Terpentinöle verhalten sich das Wachholderöl, Petroleum, Benzol, Lavendelöl u. s. w., nachdem diese Flüssigkeiten längere Zeit mit beleuchteter Luft in Berührung gestanden, wobei ich jedoch bemerken muss, dass das Petroleum und Benzol im Vergleich zum Terpentin-, Wachholder- und Lavendelöl nur spärlich mit Sauerstoff sich beladen, wesshalb sie auch mit gesäuertem Wasser entsprechend kleine Mengen von HO_2 erzeugen.

Da nach meinen Erfahrungen auch die übrigen Kohlenwasserstoffe in Berührung mit atmosphärischer Luft etwas Θ-haltig werden, so ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass sie in diesem Zustande mit gesäuertem Wasser geschüttelt, ebenfalls einiges HO_2 bilden werden. Es ist bemerkenswerth, dass selbst bei sehr geringem Θ-Gehalt das Terpentinöl doch schon so viel HO_2 erzeugt, um mit Hülfe des Aethers und der Chromsäure sich nachweisen zu lassen, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass Wasser, welches nur $^1/_{40000}$

HO_2 enthält, ein ihm gleiches Volumen Aether noch deutlich zu bläuen vermag. Schüttelt man Terpentinöl, das nur ein Tausendtel beweglichen Sauerstoffs enthält, mit dem gleichen Raumtheile gesäuerten Wassers einige Minuten lang lebhaft zusammen, so wird ein Volumen des letztern einen Raumtheil Aether noch augenfälligst zu bläuen vermögen. Es lässt sich desshalb gesäuertes Wasser in Verbindung mit Aether und Chromsäure als Reagens auf den im Terpeutinöl u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff benützen, zu welchem Behufe man einige Volumina der zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Raumtheile gesäuerten Wassers nur kurz zu schütteln und letzteres mit Aether und Chromsäure zusammen zu bringen hat. Sind in dem Camphen u. s. w. auch nur winzige Mengen übertragbaren Sauerstoffs vorhanden gewesen, so wird der Aether schon merklich gebläuet erscheinen, wobei ich jedoch bemerken will, dass als Reagens auf Θ die frische Guajaktinctur in Verbindung mit Blutkörperchen an Empfindlichkeit das gesäuerte Wasser u. s. w. doch noch weit übertrifft. Aus dem Gesagten ist abzunehmen, dass reines Terpentinöl nicht lange mit atmosphärischer Luft in Berührung zu stehen braucht, damit dessen Θ-Haltigkeit in der angegebenen Weise sich ermitteln lasse; ja ich finde, dass schon das meiste im Handel vorkommende Oel so Θ-haltig ist, um mit gesäuertem Wasser nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd erzeugen zu können.

Da auch die fetten Oele einen Theil des von ihnen aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs noch im übertragbaren Zustand enthalten, so sollte man vermuthen, dass derselbe ebenfalls auf gesäuertes Wasser sich überführen liesse; die Ergebnisse meiner Versuche haben jedoch diese Vermuthung nicht bestätigt, wenigstens ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, durch Behandlung Θ-haltiger flüssiger Fette mit gesäuertem Wasser auch nur Spuren von HO_2 zu erhalten. Die von mir untersuchten Substanzen waren das Mandel-, Mohn-, Oliven- und Leinöl, welche ich durch längere Berührung mit beleuchteter Luft so Θ-haltig werden liess, dass sie mit Beihülfe von Blutkörperchen die Guajaktinctur auf das Tiefste zu bläuen vermochten.

Mit der Unfähigkeit der Θ-haltigen fetten Oele Sauerstoff an gesäuertes Wasser abzutreten, scheint auch das Unvermögen derselben zusammen zu hängen, wenn mit Wasser der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt, die Bildung vom Wasserstoffsuperoxyd einzuleiten. In dieser Beziehung verhalten sich die flüssigen Kohlenwasserstoffe auf eine den fetten Oelen genau entgegengesetzte Weise; denn wie jene den mit ihnen vergesellschafteten Sauerstoff an gesäuertes Wasser abtreten, so bestimmen sie auch den mit ihnen in Berührung stehenden Sauerstoff, mit Wasser zu HO_2 sich zu verbinden.

Steht einerseits Terpentinöl oder sonst ein flüssiger Kohlenwasserstoff und Wasser, andererseits ein fettes Oel und ebenfalls Wasser mit Luft in Berührung, so wird zwar in beiden Fällen das Auseinandergehen des neutralen atmosphärischen Sauerstoffs in Θ und O erfolgen, aber während im ersten Falle das auftretende Θ zwischen Terpentinöl und Wasser sich theilt, findet im zweiten Falle eine solche Theilung nicht statt, d. h. nimmt das Wasser kein Θ auf, welche Verschiedenheit des Verhaltens wohl auf nichts anderes sich zurückführen lassen dürfte, als auf eine Verschiedenheit der Stärke, mit welcher einerseits die fetten Oele, andererseits das Terpentinöl und Wasser das auftretende Θ anziehen. Ist die Affinität der Fette zu Θ merklich grösser als diejenige des Camphens und des Wassers, so begreift sich, dass die erstern mit O und Wasser kein HO_2 erzeugen und die gleichen Θ-haltigen fetten Oele nicht einmal an gesäuertes Wasser ihren beweglichen Sauerstoff abtreten können.

Wenn nun nach obigen Angaben Θ-haltiges Terpentinöl u. s. w. an gesäuertes Wasser beweglichen Sauerstoff abgiebt, so sollte man vermuthen, dass durch längeres Behandeln mit der gehörigen Menge solchen Wassers dem Camphen sein ganzer Θ-Gehalt entzogen werden könnte, was aber merkwürdiger Weise nicht der Fall ist, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Zum besseren Verständnisse derselben will ich jedoch vorerst an das Verfahren erinnern, welches ich schon seit Jahren zur Bestimmung der Menge des im Terpentinöl u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoffs

anwende und welches auf der Fähigkeit des letzteren beruht, die Indigolösung zu entbläuen, d. h. deren Farbstoff zu Isatin zu oxydiren. Ist die Indigolösung so titrirt (mittelst Kalichlorats und Salzsäure), dass zehn Gramm derselben durch ein Milligramm thätigen Sauerstoffs entbläuet werden, bei welcher Verdünnung sie immer noch bis zur Undurchsichtigkeit tief gefärbt ist, so wird ein Gramm Terpentinöl, welches z. B. 100 Grm. dieser Tinctur zu entbläuen vermag, zehn Milligramme oder 1 p.C. beweglichen Sauerstoff enthalten. Da das besagte Oel in der Indigotinctur unlöslich und auch leichter als die letztere ist, so müssen schon aus diesem Grunde beide Flüssigkeiten längere Zeit lebhaft zusammen geschüttelt werden, damit die vollständige Entbläuung der Indigolösung erfolge. Hierzu kommt aber noch, dass unabhängig von ihren Löslichkeitsverhältnissen die Antozonide überhaupt ungleich langsamer als die Ozonide oxydirend auf den Indigo einwirken, wie wir diess z. B. an $HO + \Theta$ und $PbO + \Theta$ sehen, von welchen Superoxyden das erstere trotz seiner Mischbarkeit mit der Indigotinctur letztere nur langsam entbläuet, während das darin unlösliche Bleisuperoxyd beim Schütteln diese Wirkung rasch hervorbringt.

Wurde Θ-haltiges Terpentinöl, von welchem ein Gramm 250 Grm. der titrirten Indigolösung zu entbläuen vermochte, so lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt, bis eine frische Portion des letzteren mit dem gleichen Volumen dieses Oels längere Zeit geschüttelt, den Aether mittelst Chromsäurelösung nicht mehr färbte, so bläuete das so behandelte Camphen mit Hülfe der Blutkörperchen doch immer noch die Guajaktinctur auf das Tiefste, wie auch ein Gramm des gleichen Oels noch 124 Grm. der titrirten Indigolösung zu entfärben vermochte, woraus erhellt, dass das Camphen noch eben so viel beweglichen Sauerstoff enthielt, als es davon an das gesäuerte Wasser abgegeben hatte. Dass diese mit gesäuertem Wasser nicht verbindbare Sauerstoffhälfte noch im beweglichen Zustande sich befinde, geht schon aus der erwähnten Entfärbung der Indigotinctur und der Bläuung der Guajaklösung hervor; es lässt sich aber der gleiche Sauerstoff auch noch auf die schweflige Säure, die Eisenoxydul-

salze, auf einen Theil der Basis des Bleiessigs und noch andere oxydirbare Materien übertragen. Anderes Θ-haltiges Terpentinöl, von welchem ein Gramm 160 Grm. Indigolösung zu entfärben vermochte, ebenfalls so lange mit gesäuertem Wasser behandelt, bis es mit letzterem kein HO_2 mehr erzeugte, entbläuete noch die 80fache Menge Indigotinctur, und hiermit völlig übereinstimmende Ergebnisse lieferte jedes von mir bis jetzt untersuchte und an der Luft Θ-haltig gewordene Terpentinöl, d. h. es konnte ihm mittelst gesäuerten Wassers nur die Hälfte seines beweglichen Sauerstoffs entzogen werden.

Das verschiedenartige Verhalten der beiden im Terpentinöl enthaltenen Antheile beweglichen Sauerstoffs gegen gesäuertes Wasser weist auf eine Verschiedenheit ihrer Verbindungszustände hin, zeigt mit anderen Worten, dass die eine Sauerstoffhälfte inniger als die andere chemisch gebunden sei. Da das Terpentinöl keine gleichartige Materie, sondern ein Gemisch zweier isomerer Camphene ist und es kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass jedem derselben die Fähigkeit zukomme, mit beweglichem Sauerstoff sich zu beladen, so ist möglich, dass letzterer an das eine dieser Oele minder stark als an das andere gebunden ist, so dass das eine Camphen seinen Θ-gehalt an gesäuertes Wasser abtritt, während nach Art der flüssigen Fette das andere Oel diess nicht thut. Es lässt sich aber auch als möglich denken, dass jedes der Camphene zwei einander gleiche Sauerstoffmengen aufnähme, von denen die eine stärker als die andere gebunden wäre.

Wie man leicht einsieht, würde aus der ersten Annahme folgen, dass die beiden Camphene in gleichen Zeiten auch mit gleichen Mengen beweglichen Sauerstoffs sich beluden, während die andere Annahme eine solche Gleichheit der Sauerstoffaufnahme nicht verlangt. Wäre erstere Ansicht die richtige und bestände ein Zusammenhang zwischen der Fähigkeit eines Camphens, sein Θ an gesäuertes Wasser abzutreten und seinem Vermögen, den Sauerstoff zu bestimmen mit Wasser zu HO_2 sich zu verbinden, so trüge auch nur dasjenige Camphen des Terpentinöls, mit welchem der auf das gesäuerte Wasser übertragbare Sauerstoff verbunden ist, zu der besagten

HO_2bildung bei, während das andere Camphen wie die fetten Oele sich verhielte. Der zweiten Annahme gemäss würden dagegen die beiden Camphene die Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd verursachen.

Zur Beantwortung der vorliegenden Frage dürfte vielleicht als Anhaltspunkt die Thatsache dienen, dass der Θ-gehalt von Terpentinöl, welches in Berührung mit Wasser längere Zeit der Einwirkung des beleuchteten atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt worden, nicht mehr zur Hälfte auf gesäuertes Wasser übertragbar ist, wie aus folgender Angabe erhellt. Auf 50 Grm. reinen Terpentinöls, mit eben so viel Wasser in Berührung gesetzt, liess ich unter häufigem Schütteln so lange beleuchteten atmosphärischen Sauerstoff einwirken, bis ein Gramm des Oels die hundertfache Menge der titrirten Indigolösung zu entbläuen vermochte. Wurde nun das Θ-haltige Terpentinöl so lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt, bis sich damit kein Wasserstoffsuperoxyd mehr erzeugte, so entfärbte ein Gramm des Camphens noch volle 80 Grm. der titrirten Indigotinctur, woraus hervorgeht, dass anstatt der Hälfte nur ein Fünftel seines beweglichen Sauerstoffs auf gesäuertes Wasser sich übertragen liess. Kaum ist nöthig, ausdrücklich zu bemerken, dass das bei diesem Versuche dienende Wasser merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxyds enthielt, welche Thatsache einsehen lässt, wesshalb in dem Terpentinöle weniger als die Hälfte auf saures Wasser übertragbaren Sauerstoffs sich vorfand: das fehlende Θ war zum Wasser getreten, um damit HO_2 zu bilden. Dass mit gesäuertem Wasser unter häufigem Schütteln der Einwirkung der Luft ausgesetztes Terpentinöl nicht mit Sauerstoff sich beladet, welcher auf gesäuertes Wasser sich überführen liesse, bedarf eben so wenig ausdrücklicher Erwähnung als die Thatsache, dass unter sonst gleichen Umständen das mit reinem oder gesäuertem Wasser und der Luft in Berührung stehende Oel weniger beweglichen Sauerstoff aufnimmt, als diess das wasserlose Oel thut.

Wie zu erwarten stand, verhalten sich auch andere Camphene ähnlich dem Terpentinöle, wie z. B. das Wachholderöl, welches meinen früheren Angaben gemäss das Wasser so

leicht zur Sauerstoffaufnahme, d. h. zur HO_2-bildung bestimmt. Wurde dieses Camphen, von welchem ein Gramm das Hundertfache der titrirten Indigolösung entbläuete, so lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt, bis sich damit kein HO_2 mehr erzeugte, so vermochte ein Gramm desselben noch 51 Grm. der Tinctur zu entfärben, woraus erhellt, dass auch in diesem Falle nur die Hälfte des im Wachholderöl enthaltenen beweglichen Sauerstoffs auf gesäuertes Wasser übergeführt werden konnte. Lavendelöl, von dem ein Gewichtstheil 135 Theile Indigolösung zu entfärben vermochte, entbläuete nach gehöriger Behandlung mit gesäuertem Wasser noch 90 Theile, woraus abzunehmen ist, dass von dem in diesem ätherischen Oel enthaltenen beweglichen Sauerstoff nur ein Drittel auf gesäuertes Wasser sich übertragen lässt.

Da es mir wahrscheinlich war, dass gleich dem Wasser auch das Terpentinöl in einem bestimmten Verhältnisse mit beweglichem Sauerstoff (Θ) sich verbinde, so suchte ich die grösste Menge kennen zu lernen, in welcher derselbe mit dem Camphen sich zu vergesellschaften vermag und wiederholte Versuche haben zu dem Ergebnisse geführt, dass die Beladung des Oels mit solchem Sauerstoff nicht höher als bis zu 5,1 bis 5,2 p.C. getrieben werden kann. Da während dieser Sauerstoffaufnahme als hauptsächlichstes Oxydationserzeugniss Harz sich bildet und hiervon das untersuchte Oel ein Zwanzigstel enthielt, so ergab sich hieraus, dass annäherungsweise 90 Theile des nicht verharzten Camphens mit fünf Theilen beweglichen Sauerstoffs verbunden waren. Nimmt man nun an, dass ein Aequivalent (136) Terpentinöl als solches mit einem Aequivalent Sauerstoff zusammentrete, so wären in 100 Theilen dieser Verbindung 5,5 p.C. — in 95 Theilen also 5,2 p.C. beweglichen Sauerstoffs enthalten, was der durch den Versuch gefundenen Menge sehr nahe kommt. Bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich der Θ-gehalt besagter Verbindung nur langsam, wie aus der Thatsache abzunehmen ist, dass Terpentinöl mit 5 p.C. Θ-Gehalt und ausgeschlossen von der Berührung mit atmosphärischer Luft nach sechsmonatlichem Stehen noch 3,2 p.C. beweglichen Sauerstoffs enthielt. Ungleich rascher findet diese Verminderung bei er-

höhter Temperatur statt, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird. Liess man Terpentinöl von 5,1 p.C. Θ-gehalt eine Stunde lang in siedendem Wasser verweilen, so enthielt es noch 2,6 p.C. —, nach dreistündiger Erhitzung 1,7 p.C. — und nach $4\frac{1}{2}$stündiger nur noch 1,3 p.C. übertragbaren Sauerstoffs, welche Abnahmen es wahrscheinlich machen, dass bei hinreichend lang fortgesetzter Erhitzung des Oels dessen Θ-gehalt gänzlich verschwinden würde. — Da erwähntermaassen der im Terpentinöl enthaltene bewegliche Sauerstoff nur zur Hälfte auf gesäuertes Wasser übertragbar ist, so war zu ermitteln, ob die bei der Erhitzung des Camphens erfolgende Abnahme beider Sauerstoffantheile gleichmässig oder anders erfolge und der Versuch hat gezeigt, dass ersteres der Fall sei, wie daraus erhellt, dass das Terpentinöl, dessen ursprünglicher Θ-gehalt durch einstündige Erhitzung von 5,1 p.C. auf 2,6 p.C. herabgesunken war, noch 1,35 p.C. beweglichen Sauerstoffs enthielt, nachdem es gehörig lange mit gesäuertem Wasser geschüttelt worden, bei welchem Anlass ich nicht unbemerkt lassen will, dass in allen den oben erwähnten Fällen der Θ-gehalt des Terpentinöls mit Hülfe der titrirten Indigolösung bestimmt wurde.

Was aus dem bei der Erhitzung des Θ-haltigen Camphens verschwindenden Sauerstoff wird, weiss ich dermalen noch nicht zu sagen; so viel aber ist sicher, dass er weder im freien Zustande noch als Kohlensäure entbunden wird, was vermuthen lässt, dass er bei höherer Temperatur mit dem Terpentinöl Harz bilde und diess langsamer auch bei gewöhnlicher Temperatur thue. Nach meinen Versuchen lässt sich aus wässerigen bis zum Sieden erhitzten Wasserstoffsuperoxyd noch ein kleiner Theil des letzteren unzersetzt überdestilliren und in ähnlicher Weise verhält sich auch das Θ-haltige Terpentinöl. Bei heftigem Sieden destillirte ich drei Fünftel eines Oels über, welches einen Θ-gehalt von 3,5 p.C. hatte und fand, dass das Destillat noch 0,5 p.C. beweglichen Sauerstoffs enthielt, während kein solcher mehr in dem Rückstande selbst mit Guajaktinctur und Blutkörperchen nachgewiesen werden konnte, aus welchen Angaben erhellt, dass ein Theil des Θ-haltigen Oels eine Temperatur von

160° auszuhalten vermochte, ohne seinen beweglichen Sauerstoff zu verlieren.

II. Ueber die Anwesenheit beweglich-thätigen Sauerstoffs in organischen Materien.

Bekanntlich giebt es viele unorganische Verbindungen, deren ganzer oder theilweiser Sauerstoffgehalt auf andere oxydirbare Materien leicht sich übertragen lässt; wie z. B. die Oxyde der edlen Metalle, die sogenannten Superoxyde, die Salpeter-, Chrom-, Uebermangansäure u. s. w. Organische Substanzen scheinen ihrer oxydirbaren Natur halber keinen thätigen Sauerstoff enthalten und desshalb auch keine oxydirenden Agentien sein zu können; meine Untersuchungen über das Terpentinöl und andere Camphene haben jedoch gezeigt, dass diese aus so eminent oxydirbaren Elementen zusammengesetzten Materien eine verhältnissmässig grosse Menge (das Terpentinöl volle 5 p.C.) Sauerstoff in der Weise aufnehmen können, dass derselbe auf gewisse Körper, z. B. die schweflige Säure, das Wasser u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht sich überführen lässt und in demjenigen Zustande sich befindet, in welchem der Sauerstoff zur Hälfte in den Superoxyden des Wasserstoffs und Baryums enthalten ist, wesshalb ich auch die genannten sauerstoffhaltigen Camphene als Antozonide bezeichnet habe.

Es giebt jedoch auch organische Materien, welche Oxydationswirkungen hervorbringen, die mir nur durch die Annahme erklärbar zu sein scheinen, dass sie zwar ebenfalls beweglich-thätigen Sauerstoff enthalten, aber von der Art, wie er in den Oxyden der edlen Metalle, dem Bleisuperoxyde, der Uebermangansäure u. s. w. sich vorfindet, d. h. als Ozon, wesshalb solche organische Substanzen für mich Ozonide sind. Und obwohl ich schon in früheren Mittheilungen auf das Vorkommen des ozonisirten Sauerstoffs in organischen Materien aufmerksam gemacht habe, so dürfte es doch angemessen sein, diesen theoretisch interessanten Gegenstand hier etwas einlässlicher zu behandeln.

1) *Ueber die Ozonhaltigkeit des blauen Guajakharzes.* Das

Guajak unterscheidet sich bekanntlich von allen übrigen Harzen dadurch, dass es sowohl durch den freien ozonisirten Sauerstoff als auch durch die Ozonide sofort gebläuet wird, während es gegen den gewöhnlichen Sauerstoff oder die Antozonide, z. B. gegen Wasserstoffsuperoxyd, Θ-haltiges Terpentinöl u. s. w. gleichgültig sich verhält. Die Entstehungsweise des blauen Guajaks und die Thatsache, dass es durch manche ozongierigen Materien sich wieder entfärben lässt, hat mich schon vor Jahren veranlasst, dasselbe als ein organiches Ozonid zu betrachten, welche Ansicht in den nachstehenden Angaben ihre volle Bestätigung finden dürfte.

Ist in dem blauen Guajak Ozon als solches enthalten und letzteres in ähnlicher Weise an das Harz gebunden, wie das Jod an die feuchte Stärke, so muss dieses Θ durch ozongierige Substanzen dem Guajak eben so entzogen und dadurch die Bläuung desselben aufgehoben werden können, wie das Jod aus der Stärke durch jodgierige Materien unter Entbläuung der Jodstärke sich entfernen lässt *). Zu den ozongierigsten Substanzen gehören die Pyrogallussäure, das Hämatoxylin, Brasilin, Anilin und annähernd auch die Gallus- und Gerbgallussäure, wie schon daraus sich abnehmen lässt, dass die mit den Lösungen der genannten Materien behafteten Papierstreifen in ozonisirtem Sauerstoff sofort sich tief färben, um bei gehörig langer Einwirkung des Ozons wieder vollständig sich auszubleichen, was auf einer gänzlichen Verbrennung der Pyrogallussäure u. s. w. beruht. Eben so haben meine Versuche gezeigt, dass das Bittermandelöl durch das Ozon rasch zu Benzoësäure oxydirt wird und auf alle die erwähnten organischen Substanzen auch die sämmtlichen Ozonide kräftigst oxydirend einwirken, während das Wasserstoffsuperoxyd, Θ-haltige Terpentinöl u. s. w. sich unthätig verhalten.

*) Die zu meinen Versuchen dienende Guajaklösung enthielt auf 100 Theile wasserfreien Weingeist einen Theil Harz. Dieselbe nur wenige Sekunden lang mit einem Hundertstel Bleisuperoxyd geschüttelt und dann filtrirt, liefert eine bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuete Flüssigkeit, welche selbstverständlich nichts anderes ist, als eine Lösung des ozonisirten Guajaks, vergleichbar der wässerigen blauen Jodstärke.

Tief gebläuete Guajaktinctur mit Pyrogallussäure, Hämatoxylin oder irgend einer der vorhin genannten ozongierigen Materien zusammengebracht, wird sofort entbläuet, wovon jedoch das Bittermandelöl insofern eine Ausnahme macht, als dasselbe merklich langsamer wirkt. Von den Eisenoxydulsalzlösungen, dem Schwefelwasserstoff und der arsenigen Säure ist bekannt, dass sie bereitwilligst freies oder gebundenes Ozon aufnehmen, und sie vermögen ebenfalls die blaue Guajaktinctur zu entbläuen, die ersteren beinahe augenblicklich, die letztere etwas langsam. Auch fein zertheiltes Zink, Kadmium, Blei, Eisen, Nickel und Kupfer mit blauer Guajaktinctur geschüttelt, welche nur ein Hundertel concentrirter Essigsäure enthält, entfärben beim Schütteln die Harzlösung ziemlich rasch. Vom Wasserstoffsuperoxyd wissen wir, dass es den unorganischen Ozoniden: dem Bleisuperoxyd, der Uebermangansäure u. s. w. Sauerstoff zu entziehen vermag und wenn nun HO_2 auch nicht sehr rasch entbläuend auf die Harzlösung einwirkt, so vermag es dieselbe doch noch zu entfärben, wie daraus erhellt, dass unter sonst gleichen Umständen von zwei Portionen der gleichen blauen Tinctur die HO_2-haltige schon völlig entfärbt ist, während die andere noch tiefblau erscheint.

Alle die erwähnten Reactionen erklären sich genügend durch die Annahme, dass die blaue Harzlösung beweglichen und zwar ozonisirten Sauerstoff enthalte und derselbe ihr durch die genannten ozongierigen Substanzen entzogen werde, was selbstverständlich die Entbläuung der Tinctur zur Folge haben muss.

Bekanntlich entfärbt sich die gleiche Harzlösung auch ohne die Mitwirkung ozongieriger Materien, langsam in der Dunkelheit, etwas rascher im zerstreuten — und am schnellsten im unmittelbaren Sonnenlicht, und eben so haben meine Versuche gezeigt, dass durch wiederholte Bläuung und spontane Entbläuung die Guajaktinctur die Fähigkeit verliert, durch das Ozon oder die Ozonide sich weiter bläuen zu lassen zum Beweise, dass in Folge dieser Vorgänge der chemische Bestand des Harzes verändert wird. Ohne Zweifel geschieht diess dadurch, dass der anfänglich mit dem Guajak verge-

sellschaftete beweglich-thätige Sauerstoff nach und nach wirklich oxydirend auf die Bestandtheile des Harzes einwirkt, welcher Oxydationsvorgang durch das Licht noch namhaft beschleunigt wird.

Bemerkenswerth ist das Vermögen der Alkalien und des Thalliumoxyduls die blaue Guajaktinctur sofort zu entfärben, welche Wirkung nach meinem Dafürhalten darauf beruht, dass diese starken Basen den mit dem Harze vergesellschafteten beweglichen Sauerstoff bestimmen, rasch oxydirend auf das Guajak einzuwirken, was ich daraus schliesse, dass die mittelst Alkalien entbläuete Tinctur durch Neutralisiren mit Essigsäure nicht wieder gebläuet wird. Aber auch die kräftigeren Mineralsäuren, selbst wenn stark mit Wasser verdünnt, verursachen beinahe augenblickliche Entfärbung der blauen Harzlösung, ohne dass deren Bläuung durch die Neutralisation der Säuren wieder zum Vorschein käme.

2) *Ueber den beweglich-thätigen Sauerstoff des Chinons.* Eine der merkwürdigsten organischen Materien ist das Chinon und zwar hauptsächlich desshalb, weil seine wässerige Lösung eine Reihe chemischer Wirkungen hervorbringt, welche durch das Ozon, die Ozonide, das Chlor und das Brom verursacht werden und von denen am bemerkenswerthesten die Folgenden sind: Bläuung der Guajaktinctur *), des mittelst Ferrocyankalium- und Eisenvitriollösung erhaltenen weissen Niederschlags, des freien und an Alkalien gebundenen Indigoweiss, der durch Wasserstoffschwefel (HS_2) entfärbten Indigotinctur (ein für die Nachweisung des in irgend einer Materie enthaltenen beweglichen Sauerstoffs höchst empfindliches und daher empfehlenswerthes Reagens) und des angesäuerten Jodkaliumkleisters; rothgelbe Färbung der farblosen wässerigen Lösung des Brasilins mit starker gelber Fluorescenz (man sehe eine andere Mittheilung über das Brasilin), Röthung der farblosen wässerigen Lösung des Hämatoxylins, anfängliche Röthung und dann tiefe Bräunung des Anilins, Bräunung der

*) Herr Schaer aus Bern, einer meiner früheren Zuhörer, hat diese Reaction des Chinons zuerst beobachtet, welche in Verbindung mit einigen anderen Thatsachen ihn vermuthen liess, dass dasselbe ein organisches Ozonid sein dürfte.

wässerigen Pyrogallus-, Gallus- und Gerbgallussäurelösung, Ueberführung der Ferrocyan- in Ferridcyanwasserstoffsäure, wozu noch die schon bekannte Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und Oxydation der schwefligen zu Schwefelsäure kommt. Fein zertheiltes Zink, Kadmium, Blei, Eisen und Kupfer mit wässeriger Chinonlösung einige Zeit geschüttelt, berauben dieselbe der Fähigkeit, die Guajaktinctur und den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen oder irgend eine der oben erwähnten Reactionen hervor zu bringen.

Je nachdem man von der älteren oder neueren Ansicht über die Natur des Chlors ausgeht, wird man entweder die sämmtlichen durch die wässerige Chinonlösung verursachten Reactionen als Oxydationswirkungen ansehen oder aber nur einen Theil derselben, während andere Reactionen auf eine durch das Chinon bewerkstelligte Wasserstoffentziehung zurückgeführt werden müssen, wie z. B. die Bläuung des Indigoweiss, die Zersetzung des Jodwasserstoffs u. s. w. Die Bläuung der Guajaktinctur, Bräunung der Pyrogallussäurelösung, Oxydation von SO_2 zu SO_3 u. s. w. muss jede Theorie als Sauerstoffwirkungen ansehen, wobei es sich von selbst versteht, dass diejenigen, welche die heutige Chlortheorie per analogiam auch zur Erklärung der durch das Chinon hervorgebrachten Oxydationswirkungen anwenden, den hierzu nöthigen Sauerstoff vom Wasser beziehen müssen.

Da ich bekanntlich den Davy'schen Lehren nicht huldige und der Ansicht bin, dass das Chlor übertragbaren und zwar ozonisirten Sauerstoff enthalte, so muss ich auch die durch das Chinon hervorgebrachten Wirkungen anders deuten, als diess die heutige Theorie thut. Für mich ist diese Materie eine Verbindung, in welcher die Hälfte ihres Sauerstoffs im beweglich-thätigen Zustande sich befindet und wenn bei Gegenwart von Wasser das Chinon z. B. die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt unter Bildung von Hydrochinon, so geschieht diess nach meiner Ansicht gemäss der Gleichung: $C_{12}H_4O_2O_2 + 2SO_2 + 2HO = (C_{12}H_4O_2 + 2HO) + 2SO_3$. Nach dieser Betrachtungsweise gleichen das gelbe Chinon und das farblose Hydrochinon ($C_{12}H_4O_2 + 2O$ und $C_{12}H_4O_2 + 2HO$) dem Indigoblau und Indigoweiss, welche ich als

$C_{15}H_5NO + \Theta$ und $C_{15}H_5NO + HO$ betrachte. In Uebereinstimmung mit diesen Annahmen schreibe ich daher alle die oben erwähnten durch das wässerige Chinon hervorgebrachten Wirkungen dem in dieser Verbindung enthaltenen thätigen Sauerstoff (Θ) zu und lasse ich das Wasser in keinem Falle zersetzt werden.

Noch giebt es einige andere Thatsachen, welche zu Gunsten der Annahme sprechen, dass in dem Chinon beweglicher Sauerstoff enthalten sei, zu welchem insbesondere die Folgende zu zählen ist. Wird die von der Luft vollkommen abgeschlossene wässerige Chinonlösung der Einwirkuug des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt, so fängt die anfänglich lichtgelbe Flüssigkeit bald an (in Folge der eintretenden Bildung von Huminsubstanzen), sich zu bräunen, welche Färbung bei fortgesetzter Besonnung immer tiefer wird. Mit dieser Farbenveränderung geht auch der Verlust des oxydirenden Vermögens der Chinonlösung Hand in Hand, so dass dieselbe nach hinreichend langer Beleuchtung weder die Guajaktinctur mehr zu bläuen noch irgend eine andere der oben erwähnten Reactionen hervorzubringen vermag, während die in völliger Dunkelheit gehaltene und von der Luft völlig abgeschlossene Flüssigkeit die erwähnte Veränderung nur sehr langsam erleidet. Es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass diese Zersetzung des Chinons durch den in ihm enthaltenen beweglichen Sauerstoff bewerkstelligt werde, welcher unter dem erregenden Einflusse des Lichts noch rascher als in der Dunkelheit auf die oxydirbaren Bestandtheile der mit ihm verbundenen organischen Materie einwirkt, in Folge dessen huminartige Substanzen entstehen.

Eine weitere hierher gehörige Thatsache ist die, dass auch bei vollkommenem Ausschlusse des atmosphärischen Sauerstoffs die frische wässerige Chinonlösung unter Verlust ihres oxydirenden Vermögens sich augenblicklich tief bräunt, wenn man in dieselbe Kali, Natron u. s. w. einführt, welche Wirksamkeit der Alkalien wahrscheinlich darauf beruht, dass sie ihrer grossen Neigung halber mit Huminsubstanzen sich zu verbinden, den beweglichen Sauerstoff des Chinons bestimmen, auf dessen Elemente rasch oxydirend einzuwirken.

Kaum ist daran zu zweifeln, dass auch alle chlorhaltigen Substitutionsproducte des Chinons wie letzteres selbst sich verhalten werden, was das Perchlorchinon wenigstens betrifft, so bringt es nach meinen Versuchen alle die oben erwähnten Oxydationswirkungen hervor.

3) *Ueber die Verbindbarkeit des Cyanins mit Ozon.* Vor einigen Jahren suchte ich darzuthun (Verhandl. der Baslerischen naturforsch. Gesellsch. Bd. 4, S. 189; dies. Journ. 95, 385), dass das Cyanin unter Entbläuung mit dem Ozon als solchem sich vergesellschaften lässt und aus dieser Verbindung durch eine Reihe ozongieriger Substanzen: Pyrogallussäure u. s. w. wieder abgeschieden werden könne. Auf diese Arbeit verweisend, will ich nur noch beifügen, dass ausser den dort erwähnten Materien auch das Hämatoxylin, Brasilin und Anilin den thätigen Sauerstoff dem Cyaninozonid sofort zu entziehen und daher die farblose wässerige Lösung dieser Verbindung augenblicklich zu bläuen vermögen. Auch ist am gleichen Orte gezeigt, dass die Lösung des Ohaltigen Cyanins bald die Fähigkeit von selbst verliere, durch die genannten Substanzen sich bläuen zu lassen und zwar ebenfalls wieder rascher im Licht als in der Dunkelheit, eine farblose Flüssigkeit liefernd, welche im Dunkeln des gänzlichen unverändert bleibt, im Sonnenlichte aber, auch bei vollkommenem Ausschlusse des atmosphärischen Sauerstoffs, ziemlich rasch sich bläuet in Folge der Erzeugung eines blauen Farbstoffs, den ich vorläufig seiner Entstehungsweise halber Photocyanin genannt. Ich habe schon damals die Vermuthung geäussert, dass auch die Photocyanin erzeugende Substanz beweglichen Sauerstoff enthalte und dieser es sei, welcher unter dem Einflusse des Lichts zur oxydirenden Thätigkeit angeregt und dadurch die Bildung des Photocyanins bewirkt werde. Meine seitherigen Versuche haben gezeigt, dass schon kleine Mengen von Pyrogallus-, Gallus- und Gerbgallussäure der besagten farblosen Flüssigkeit das Vermögen entziehen, im Lichte Photocyanin zu erzeugen und da dieselbe unter diesen Umständen gerade so gebräunt wird wie die wässerigen Lösungen der genannten Säuren durch das Ozon oder die Ozonide, so dürfte man hieraus wohl schliessen, dass die Pyrogallus-

säure u. s. w. den in der Photocyanin erzeugenden Materie enthaltenen beweglichen Sauerstoff aufnehme. Beizufügen ist noch, dass das Hämatoxylin, Brasilin und Anilin in ähnlicher Weise wirken wie auch die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinctur durch die in Rede stehende Flüssigkeit gebläuet wird.

Die in der Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur farblos bleibende Lösung der Photocyanin erzeugenden Materie färbt sich in der Siedhitze anfänglich violett, später blau und geht dann farblos durch ein doppeltes Filtrum, auf welchem das ausgeschiedene und in Weingeist mit gleicher Farbe sich lösende Pigment zurückbleibt, vom Photocyanin jedoch schon dadurch sich unterscheidend, dass es durch die Säure entfärbt wird. Die durchgelaufene farblose Flüssigkeit bleibt ungebläuet wie lange man sie auch der Einwirkung des Lichts aussetzen mag, wie sie auch nicht mehr durch Pyrogallussäure gebräunt wird oder die durch HS_2 entfärbte Indigotinctur zu bläuen vermag u. s. w. Aehnlich der Wärme wirken die Alkalien, welche die fragliche Flüssigkeit anfänglich violett und bei längerer Einwirkung grün färben. So verändert geht sie ebenfalls farblos durch ein doppeltes Filtrum (einen grünen im Weingeist löslichen Farbstoff zurücklassend) und ist unfähig geworden, im Licht Photocyanin zu erzeugen oder die oben erwähnten Reactionen hervorzubringen.

4) *Ueber die Verbindbarkeit des ölbildenden Gases mit Ozon.* Vor vielen Jahren schon habe ich gezeigt, dass beide Materien bei gewöhnlicher Temperatur sofort zu einer Verbindung zusammentreten, welche in Wasser gelöst eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorzubringen, z. B. für sich allein Jod aus dem Jodkalium unter gleichzeitiger Bildung von Aethylenjodür auszuscheiden, desshalb den Jodkaliumkleister zu bläuen, die schweflige — in Schwefelsäure zu verwandeln, den aus Ferrocyankalium und Eisenvitriollösung erhaltenen weissen Niederschlag wie auch die durch HS_2 entfärbte Indigolösung zu bläuen vermag. Diese oxydirende Wirksamkeit besagter Lösung verschwindet jedoch wieder von selbst und zwar rascher im Sonnenlicht als in der Dunkelheit unter Bildung von

Ameisensäure und einer beissend riechenden und schmeckenden Materie von noch unbekannter Zusammensetzung. Alle diese Thatsachen scheinen mir zu der Annahme zu berechtigen, dass das Ozon als solches mit dem Aethylen sich vergesellschafte, diese Verbindung aber unmittelbar nach ihrer Bildung anfange in Ameisensäure u. s. w. sich umzusetzen. Nach meinen Versuchen entsteht bei der langsamen Verbrennung des Aethers ausser Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und der beissenden Materie noch Wasserstoffsuperoxyd und Aethylenozonid, woher es kommt, dass das mit den frischen Erzeugnissen der erwähnten Verbrennung beladene Wasser mit Jodkalium Aethylenjodür zu erzeugen und den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen vermag, welche Eigenschaft das Wasser aber wieder verliert, langsam in der Dunkelheit, rascher im Lichte.

Die im voranstehenden beschriebenen Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass es noch andere organische Verbindungen gebe, welche ähnlich dem blauen Guajak, Chinon u. s. w. sich verhalten und als organische Ozonide betrachtet werden dürfen. Da alle die bis jetzt bekannt gewordenen Materien dieser Art die Eigenschaft besitzen, unter dem Einflusse des Lichts ziemlich rasch eine Umsetzung zu erleiden, welche in den meisten Fällen von einer augenfällig optischen Veränderung (Färbung oder Entfärbung) begleitet ist, so dürfte wohl von den meisten organischen Substanzen, welche unter völligem Ausschlusse des atmosphärischen Sauerstoffs der Einwirkung des Lichts ausgesetzt, derartige Farbenwandlungen erleiden, vermuthet werden, dass sie beweglichen Sauerstoff enthalten. Selbstverständlich würde aber eine solche Thatsache nur als erster Anhaltspunkt für weitere Versuche dienen, durch welche die Vermuthung entweder zur Gewissheit erhoben oder deren Irrigkeit dargethan würde.

Um schliesslich noch ein Wort über die Wahrscheinlichkeit der Annahme zu sagen, dass organische Materien ozonisirten Sauerstoff als solchen enthalten können, erinnere ich an die Thatsache, dass auch das so eminent active Chlor als solches mit manchen organischen Substanzen in Verbindung zu treten vermag ohne denselben den mit ihm sonst so leicht

verbindbaren Wasserstoff zu entziehen, und unlängst habe ich gezeigt, dass dasselbe Chlor mit dem äusserst leicht zersetzbaren Photocyanin sich so verbinden könne, dass jenes durch chlorgierige Materien (SnCl u. s. w.) wieder entzogen und der Farbstoff dadurch in Freiheit gesetzt wird. Wenn nun das mit so starken Affinitäten begabte Chlor (sei dasselbe ein einfacher oder sauerstoffhaltiger Körper) derartige Verbindungen eingehen kann, so sehe ich nicht ein, warum diess nicht auch der ozonisirte Sauerstoff zu thun vermöchte.

III. Einige Angaben über das Guajakharz.

Ich habe in früheren Mittheilungen die alkoholische Lösung dieses Harzes als ein sehr empfindliches Reagens auf freies und gebundenes Ozon und in Verbindung mit Blutkörperchen auch auf den in organischen Materien: Terpentinöl, flüssigen Fetten, Harzen u. s. w. als Antozon enthaltenen beweglichen Sauerstoff mit der Bemerkung empfohlen, dass zu diesem Behufe immer nur die frisch bereitete Tinctur anzuwenden sei, wenn dieselbe den möglichst hohen Grad von Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit besitzen soll.

Der Grund hiervon ist ein mehrfacher. Die Hauptursache, welche das in Weingeist gelöste Guajak unfähig zu machen vermag, mit dem ozonisirten Sauerstoff eine blaue Verbindung hervorzubringen (auf welcher Eigenschaft die Anwendbarkeit dieser Lösung als Reagens beruht) ist das Licht, wie diess die nachstehenden Angaben ausser Zweifel stellen werden. Setzt man bei vollkommenem Ausschlusse der atmosphärischen Luft frisch bereitete Guajaktinctur, welche ein Hundertel Harz enthält und durch die Ozonide: Bleisuperoxyd, Permanganatlösung u. s. w. augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuet wird, nur wenige Stunden lang der Einwirkung des unmittelbaren und möglichst kräftigen Sonnenlichts aus, so verliert sie unter diesen Umständen vollständig und unwiederbringlich die Eigenschaft, durch das Ozon, die Ozonide oder durch Θ-haltige Flüssigkeiten (HO_2, Terpentinöl u. s. w.) unter Beisein von Blut-

körperchen gebläuet zu werden. Worauf diese auffallende Veränderung des Guajaks beruht: Ob auf einer isomeren Modification des Harzes oder etwas anderem, muss ich für jetzt noch unentschieden lassen; nur so viel sei bemerkt, dass die anfänglich beinahe farblose Lösung (mit durchsichtigem und schwach gefärbtem Harze bereitet) unter dem Einflusse des Sonnenlichts um ein weniges gelblicher sich färbt. An der besagten Veränderung hat die Wärme keinen Theil, wie daraus erhellt, dass jene nicht statt findet, wenn die Guajaktinctur in Flaschen, die mit schwarzem Papier umklebt sind, beliebig lange der Einwirkung des stärksten Sonnenlichts ausgesetzt wird, wesshalb kaum nöthig ist, ausdrücklich zu bemerken, dass die in der Dunkelheit und in luftfreien Gefässen Monate lang aufbewahrte Harzlösung durch die Ozonide u. s. w. noch eben so tief als die frisch bereitete Tinctur sich bläuet.

Eine andere Ursache, welche die Reactionsangaben einer älteren Tinctur trüglich machen kann, ist das Vermögen dieser Harzlösung, selbst in schwachem zerstreuten Lichte atmosphärischen Sauerstoff aufzunehmen, wodurch sie allmählich die Eigenschaft erlangt, beim Zufügen von Blutkörperchen sich zu bläuen wie auch den Jodkaliumkleister unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung ebenfalls blau zu färben, welche Reactionen auf das Vorhandensein kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd hinweisen. Nach meinen Versuchen begünstigt bekanntlich die Anwesenheit von Camphenen, Harzen u. s. w. im Weingeiste, der mit atmosphärischer Luft in Berührung steht, die Bildung von HO_2, welche Wirksamkeit auch dem Guajak zukommt. Setzt man unter häufigem Schütteln frisch bereitete Guajaktinctur von nur 1 p.C. Harzgehalt bei Gegenwart atmosphärischer Luft der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts aus, so bringt sie schon nach wenigen Tagen alle Reactionen des genannten Superoxyds hervor (selbst die so charakteristische, mit Hülfe der Chromsäure den Aether lasurblau zu färben) ohne jedoch durch Blutkörperchen sich bläuen zu lassen, was sie aber beim Zufügen frisch bereiteter Harzlösung thut. Dass die erstere Tinctur für sich allein durch Blutkörperchen nicht

mehr gebläuet wird, rührt von der Wirkung des Sonnenlichts her, welches erwähntermaassen die Bläuungsfähigkeit des gelösten Harzes ziemlich rasch aufhebt, während das so veränderte Guajak gleich den übrigen Harzen unter der Mitwirkung des Lichts immer noch den vorhandenen Sauerstoff anzuregen vermag, mit Weingeist Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Wirkt der Sauerstoff bei schwachem zerstreuten Licht auf die Guajaklösung ein, so haben sich unter diesen Umständen schon nachweisbare Mengen des Superoxyds gebildet, ehe noch die Bläuungsfähigkeit der Tinctur durch besagtes Licht völlig zerstört ist, welche sich daher auch noch durch Blutkörperchen bläuen lässt.

Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss unmittelbares Sonnenlicht das Verhalten des in Weingeist gelösten Guajaks verhältnissmässig rasch verändert, so ist wohl für gewiss anzunehmen, dass auch zerstreutes Licht, wenn auch langsamer, doch die gleiche Wirkung hervorbringe, wesshalb man jedenfalls am Sichersten geht, frisch bereitete Guajaktinctur anzuwenden, wenn dieselbe als möglichst empfindliches und zuverlässiges Reagens auf thätigen Sauerstoff dienen soll. Die Thatsache, dass eine organische Materie im gelösten Zustand durch das blosse Licht nicht unwesentlich verändert wird, lässt vermuthen, dass auch noch andere vegetabilische Substanzen unter ähnlichen Umständen, entweder isomer oder anderweitig umgewandelt werden und dass wir von solchen durch das Licht bewirkten Veränderungen noch so wenig wissen, mag hauptsächlich daran liegen, dass uns die Mittel fehlen, mit deren Hülfe derartige Stoffwandlungen ermittelt werden könnten.

So gross auch schon die Zahl der bekannten Thatsachen ist, welche die chemische Wirksamkeit des Lichts darthun, so muss man doch zugeben, dass die theoretische Photochemie immer noch in einem embryonischen Zustande sich befindet, der um so bedauerlicher ist, als die unzähligen in dem lebenden Organismus der Pflanzen stattfindenden Stoffwandlungen so lange ein unauflösliches Räthsel bleiben müssen, bis durch die Entdeckung fundamentaler photochemischer Thatsachen die chemische Thätigkeit des Lichts uns zum besseren Ver-

ständniss gebracht sein wird. Für jetzt ist uns wenig mehr bekannt als die materiellen Bedingungen, an welche das Wachsthum der Pflanzen d. h. die Bildung vegetabilischer Materien geknüpft ist; wie aber durch die lebendige Zelle aus Kohlensäure, Wasser, einigen Stickstoffverbindungen und mineralischen Substanzen ein Heer verschiedenartigster Stoff gebildet werden, davon wissen wir noch nichts und nur so viel ist sicher, dass das Agens des Lichts dabei eine noch tiefer gehende Rolle spielt als selbst die Wärme. Es bietet daher der Chemismus der Pflanzenwelt ein Forschungsgebiet dar, auf welchem sicherlich noch die grössten Entdeckungen in Aussicht stehen, die einmal gemacht, nicht fehlen können, auch auf viele noch dunkle Erscheinungen der unorganischen Chemie ein erhellendes Licht zu werfen.

IV. Ueber das Brasilin und dessen Fluorescenz.

Für den Handel wird seit einiger Zeit Brasilin in der hiesigen Geigy'schen Farbenfabrik dargestellt, dem sie die empirische Formel $C_{44}H_{20}O_{14}$ giebt, und durch die Güte des Herrn Geigy in Besitz dieses Chromogens gesetzt, habe ich damit gelegentlich einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse für den Chemiker und Physiker von einigem Interesse sein dürften.

Zunächst sei bemerkt, dass das Geigy'sche frisch bereitete reine Brasilin honiggelbe Krystalle darstellt, welche ein schwefelgelbes Pulver liefern und in vollkommener Dunkelheit auch diese Färbung behalten, nicht aber im Lichte, für welches das Brasilin äusserst empfindlich ist. Legt man einen rein gelben Krystall in kräftiges Sonnenlicht, so erscheint er schon nach wenigen Minuten deutlich morgenroth, welche Färbung mit der Dauer der Besonnung immer tiefer wird und ist das feingepulverte Chromogen über Papier ausgebreitet, so färbt es sich in der Sonne beinahe augenblicklich gelbroth. Auch das zerstreute Licht bringt diese Wirkung hervor, langsamer zwar, doch aber noch immer ziemlich rasch, woher es kommt, dass die in Gläsern aufbewahrten Brasilinkrystalle an den Wandungen sich röthen, während sie im Innern gelb

bleiben. Dieser so überaus grossen Empfindlichkeit gegen das Licht halber muss daher das Chromogen in völlig dunkeln Gefässen aufbewahrt werden, wenn es unverändert bleiben soll. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die mit Brasilinlösungen getränkten Papierstreifen im Lichte den gleichen Farbenwechsel zeigen. Worauf letzterer beruhe, ob auf einer durch den beleuchteten Sauerstoff bewirkten Oxydation oder einer isomeren Modification des Brasilins, wage ich noch nicht zu sagen und nur das sei bemerkt, dass die dem Sonnenlicht ausgesetzten Krystalle nicht nur auf der Oberfläche, sondern durch und durch sich röthen, welche Veränderung sie auch unter Wasser, Aether, Benzol u. s. w. erleiden.

Das noch gelbe Brasilin löst sich etwas spärlich in Wasser auf, eine deutlichst süss schmeckende Flüssigkeit liefernd, die so gut als farblos ist, durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien tief geröthet wird, welche Färbung bei Zusatz von Säuren sofort in Gelb übergeht. In Weingeist und Aether löst sich das Brasilin etwas reichlicher als in Wasser und zwar mit lichtgelber Farbe, wobei zu bemerken ist, dass die letztere Lösung auch bei Gegenwart von Sauerstoff durch Ammoniakgas nicht geröthet wird, diess jedoch bei Zusatz von Wasser sofort thut, ohne dass aber der obenaufschwimmende Aether gefärbt würde.

Die wässerige farblose Brasilinlösung färbt sich an der Luft bald röthlich, später gelbroth werdend, mit welcher Farbenveränderung die Flüssigkeit die Eigenschaft erlangt, mit goldgelbem Licht zu fluoresciren, welche Erscheinung um so stärker auftritt, je tiefer die Lösung sich färbt. An der frischen noch farblosen Flüssigkeit bemerkt man noch keine Fluorescenz, führt man aber mittelst einer Linse einen Lichtkegel in die Lösung ein, so lassen sich doch Spuren dieser Erscheinung wahrnehmen; es ist indessen wahrscheinlich, dass dem völlig reinen Brasilin keine Fluorescenz zukomme und dieselbe von kleinen Mengen einer ihm beigemengten Materie herrühre, entstanden in Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das Brasilin. Mit Hülfe der Ozonide lässt sich die Fluorescenz augenblicklich im stärksten Grade hervorrufen, am bequemsten so, dass man hundert

Theile der farblosen Brasilinlösung mit einem Theile fein gepulverten Mangansuperoxyds einige Augenblicke schüttelt und dann filtrirt. Wie der Braunstein und die übrigen Ozonide wirkt auch das Chinon auf die wässerige Brasilinlösung ein, während das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein gleichgültig gegen das Chromogen sich verhält, jedoch bei Anwesenheit von Platin die Wirksamkeit eines Ozonids zeigt. Zu erwähnen ist noch, dass die farblose Brasilinlösung durch die Ozonide nicht nur augenblicklich fluorescirend, sondern auch tief roth gefärbt wird.

Durch welche Mittel aber auch die Fluorescenz der besagten Lösung hervorgerufen worden sein mag, so ist sie nicht beständig und vermindert sich so, dass nach einigen Wochen auch die von der Luft vollkommen abgeschlossene Flüssigkeit nur noch schwach fluorescirt. Säuren heben die Fluorescenz augenblicklich auf, ohne dass dieselbe durch Neutralisiren wieder zum Vorschein käme. Vorläufige mit Herrn Prof. Hagenbach angestellte Versuche haben dargethan, dass die in Rede stehende Fluorescenz durch alle sichtbaren Theile des Sonnenspectrums, das Roth inbegriffen, hervorgerufen wird, selbstverständlich aber mit verschiedener Stärke, worüber späterhin mein College genauere Mittheilungen machen wird. Die alkoholische und ätherische Brasilinlösung zeigt anfänglich keine Fluorescenz, erlangt jedoch diese Eigenschaft in augenfälliger Weise und zwar ebenfalls mit gelbem Lichte. Ueber die chemische Natur der fluorescirenden Materien lässt sich dermalen noch nichts sagen; da dieselbe aber immer bei der Einwirkung oxydirender Agentien zum Vorschein kommt, so steht zu vermuthen, dass sie das Erzeugniss einer Oxydation des Brasilins, jedoch von umsetzbarer Natur sei, wie aus dem allmählichen Verschwinden der Fluorescenz zu schliessen sein dürfte.

Digitized by Google

XXIII.

Zwei neue Anilinderivate.

Von

Justus Wolff.

Im Jahre 1861 fanden Persoz, de Luynes und Salvetat, dass durch 30stündige Einwirkung von überschüssigem Anilin auf wasserfreies Zinnchlorid in einer geschlossenen Röhre bei einer Hitze von 180—200° C. sich Anilinblau bilde (Compt. rend. t. 1861. No. 14, p. 100).

Etwas später zeigte J. J. Coleman, dass man auch mit Antimonchlorid dasselbe Resultat erhalte (London Journal of arts 1861. June, p. 348).

Den 28. März 1862 nahm Delvaux in Paris ein Brevet auf die Bereitung eines blauen und grünen Farbstoffs durch längeres Erhitzen einer Mischung von salzsaurem Anilin mit Anilin bei circa 220° C.

Nachdem ich diese Angaben geprüft und gefunden hatte, dass der Verlauf des Processes bei allen dreien identisch sei, machte ich den Versuch mit einer Mischung von krystallisirtem wasserhaltigen Zinnchlorid und einem Ueberschusse von Anilin unter denselben Verhältnissen und erhielt auch dabei immer dasselbe Blau unter ganz gleichen Erscheinungen.

Aus dem Brevet von Delvaux erhellt, dass zur Darstellung dieses blauen Farbstoffs die vorausgegangene Bildung eines Metallanils wie Stannanil und Stibanil nicht nöthig sei.

Von vornherein sollte man glauben, dass, da sich bei diesem Processe zuerst Fuchsin bildet, welches dann in Blau übergeht, er dasselbe Product liefern müsse, wie das Verfahren der Darstellung von Anilinblau nach Girard & de Loire; dem ist aber nicht so, da sich der Verlauf und das Product des Persoz'schen Verfahrens wesentlich vom Girard'schen unterscheidet und sich folgendermaassen darstellt:

Zuerst geht die bräunlichgelbe Flüssigkeit in ein tiefes Roth über, indem sich Fuchsin bildet.

Alsdann verschwindet diese Färbung und macht einer

tiefbraunschwarzen Farbe Platz, welche nach und nach in ein dunkelstes Grün übergeht.

Der ganze Process verläuft ohne Ammoniakentwicklung.

Die erhaltene grünschwarze, dickflüssige Masse färbt beim Auskochen mit Wasser dasselbe tiefgrün.

In diesem Wasser färbt sich Seide und Wolle unansehnlich grün. — Dieser Umstand scheint Delvaux veranlasst zu haben, einen grünen Farbstoff als Resultat dieses Processes anzunehmen und damit ein Brevet auf die Darstellung eines grünen Farbstoffs zu erlangen.

Die erhaltene grüne Färbung auf Seide und Wolle ist, wie weiter unten nachgewiesen wird, ein Gemisch zweier Stoffe und so unecht, dass sie nach wenigen Stunden am Sonnenlichte verschwindet.

Kocht man die erhaltene Rohmasse so oft mit Wasser aus, bis sich dasselbe nicht mehr blau färbt und versetzt man alle die zusammengegebenen Auskochungen mit Kochsalz, so fällt ein harzartiger schwärzlicher Körper nieder.

Digerirt man den Niederschlag mit Aether, so färbt sich letzterer gelb. Die ätherische Lösung, vom festen Farbstoffe getrennt und verdunstet, hinterlässt eine gelbe ölige Substanz, welche ein Gemenge von Anilin und einem gelben dickflüssigen Oele ist, denn wenn man diesen Körper in Spiritus löst und von der Spirituslösung ein Bischen in heisses Wasser giebt, so färbt sich darin eingetauchte Seide gelb und fühlt sich nach dem Färben harzig an.

Dieser mit Anilin gemengte gelbe Körper besitzt keinen oder einen sehr schwachen Geruch, aber einen äusserst brennenden Geschmack, ist in Wasser schwer löslich und leicht löslich in verdünnten Säuren; die so gebildeten Salze verflüchtigen sich in kochendem Wasser. Die geringste Spur dieser Substanz, sowie ihrer Salze, bewirkt auf der Haut ein heftiges Brennen und Jucken, ohne dass letztere davon geröthet wird.

Ich hatte mit einer meiner Fingerspitzen einen Tropfen von einer Glasplatte gewischt; nachdem ich hierauf meine Hände sorgfältig mehreremale mit Seife gewaschen hatte, so

fühlte ich dennoch nach acht Stunden überall an meinem Körper, wohin ich mit der Fingerspitze kam, ein heftiges Brennen und Jucken, ohne dass sich die Haut an diesen Stellen geröthet gezeigt hätte.

Da diese Eigenschaft, wiewohl in sehr verringertem Maassstabe dem Phenyloxydhydrat gleichfalls zukommt und unser öliges Product ein Phenylderivat sein muss, nannte ich es Phenylin.

Bestimmung des Siedepunktes und Studium der anderen Eigenschaften des Phenylens war mir wegen Mangel an Material und Zeit bisher noch nicht möglich.

Der mit Kochsalz gefällte und mit Aether ausgezogene Farbstoff wurde wieder gelöst und mit Kochsalz gefällt und diess so oft wiederholt, bis er beim letzten Auflösen keine schwarze unlösliche Substanz mehr zurückliess. Man erhält dadurch ein Blau, welches Persoz „Bleu de Paris" nannte und welches ähnlich färbt, wie das unter dem Namen Lyoner Blau im Handel vorkommende Product.

Merkwürdigerweise erscheint aber diese Färbung am künstlichen Lichte grünblau, während sie am Tage einen röthlichen Stich besitzt. Man kann damit Seide, Wolle und Baumwolle recht hübsch färben, letztere giebt aber beim Seifen wieder allen Farbstoff ab.

Obgleich nun dieser Blaubildungsprocess, sowie dessen Product gänzlich verschieden ist von dem von Girard & de Loire entdeckten, so ging doch merkwürdigerweise durch alle Journale und Werke, welche über diesen Gegenstand verhandelten, die weiter oben entfaltete Ansicht, dass beide Processe insofern die gleichen wären, als in beiden das Fuchsin auf dieselbe Art und Weise in Blau übergeführt würde.

Ebenso wurden die Producte für identisch gehalten.

Richtig ist es wohl, dass bei dem Verfahren der Blaudarstellung mit Zinnchlorid, Antimonchlorid und Salzsäure einerseits und Anilin im Ueberschusse andererseits zuerst Fuchsin entsteht, aber die Umwandlung von Fuchsin in Blau geht in ganz anderer Weise von Statten, wie die nach Girard & de Loire.

In folgender Tabelle habe ich es versucht, den Verlauf der beiden Processe nebeneinander zu stellen, um den zwischen denselben bestehenden Unterschied zu zeigen.

Verlauf des Processes der Blaubildung nach Persoz, de Luynes & Salvetat, Coleman und Delvanx.	Verlauf des Processes der Blaubildung nach Girard & de Loire.
a) Fuchsinbildung;	a) Fertiges Fuchsin in Anilin;
b) die rothe Farbe geht in dunkelbraun über;	b) die rothe Farbe geht in Violett über;
c) dabei keine Spur Ammoniakentwickelung;	c) dabei schwache Ammoniakentwickelung;
d) die braune Farbe geht in dunkelgrün über;	d) die violette Farbe geht in Blau über;
e) dabei keine Ammoniakentwickelung.	e) dabei sehr starke Ammoniakentwickelung.

Ebenso sind die Producte verschieden und zwar:

Blau direct aus Anilin mit Zinnchlorid, Antimonchlorid und Salzsäure dargestellt.	Blau aus fertigem Fuchsin und Anilin unter Beigabe organischer Säuren oder Salze dargestellt.
1) In Wasser leicht löslich;	1) In Wasser vollkommen unlöslich;
2) in kochsalzhaltigem Wasser schwer löslich;	2) in kochsalzhaltigem Wasser ganz unlöslich;
3) in Salzsäure unlöslich, daher durch Salzsäure fällbar aus wässeriger Lösung;	3) in Salzsäure unlöslich;
4) wird durch schwach oxydirende Mittel verändert;	4) wird durch schwach oxydirende Mittel nicht verändert;
5) Färbung röthlichblau bei Tageslicht, grünblau bei künstlicher Beleuchtung.	5) Färbung schwach grünblau bei Tageslicht, violett bei künstlicher Beleuchtung.

Die Ansicht von der Identität beider Processe sprach zuerst E. Kopp in seinem ausgezeichneten Werke: Examen de matières colorantes arteficielles, dérivées du Goudron de houille 1861, p. 79 aus und machte von da aus die Runde. Hochschätzend die grossen Verdienste, die sich Herr E. Kopp durch diess Werk um die Theorie und Praxis der künstlichen Theerfarbstoffe erworben hat, finde ich doch die in den obigen Tabellen angeführten Unterschiede zu wichtig, um nicht diesen allgemein gewordenen Irrthum zu berichtigen.

Digitized by Google

In der letzten Tabelle erwähnte ich als Unterscheidungsmerkmal des Persoz'schen Blau vom gewöhnlichen Anilinblau, dass das erste durch schwache Oxydationsmittel verändert wird, was beim letzteren nicht der Fall ist.

Kocht man z. B. eine Lösung von 1 Theil Bleu de Paris in 50 Theilen Wasser mit 2—3 Theilen Bleisuperoxyd und circa 6 Theilen Schwefelsäure und filtrirt, so erhält man eine grüne Lösung in der sich Seide und Wolle prachtvoll russischgrün färben.

Diese Färbung erscheint beim künstlichen Lichte besonders schön. Das Endproduct der Oxydation, welches man durch Anwendung der doppelten Quantität Schwefelsäure und Bleisuperoxyd erhält, ist ein schön strohgelbfärbendes Pigment, löslich in Wasser und unlöslich in Salzsäure, durch welche es gefällt wird. Dasselbe stellt im getrockneten Zustande ein braunes in Wasser und Weingeist leicht mit gelber Farbe lösliches Pulver dar.

Ich benenne es zum Unterschiede von den vielen anderen gelben Anilinfarbstoffen mit dem Namen *Xanthalin*.

Dieser Farbstoff zeichnet sich besonders dadurch aus, dass er mit der geringsten Spur Zinnchlorür oder vielleicht auch mit einer anderen reducirenden Substanz augenblicklich ein prachtvolles Grün bildet, ja sogar bei Einwirkung einer grösseren Quantität von Zinnchlorür in ein grünstichiges Blau übergeht.

Hat man Seide oder Wolle mit Xanthalin gelb gefärbt und zieht sie hierauf durch warmes Wasser, welches nur eine Spur Zinnchlorür enthält, so geht die Färbung augenblicklich in gelblichgrün über, giebt man mehr Zinnchlorür in das warme Wasser, so wird die Färbung rein grün und bei Ueberschuss des Salzes schön blau.

Um den grünen Farbstoff aus dem Xanthalin darzustellen, löse man 5 Theile des letzteren in 100 Theile Wasser, welches schwach angesäuert ist, auf, gebe hierauf eine Lösung von 1 Theil Zinnchlorür in Wasser zu, erwärme einige Zeit und versetze mit Kochsalz und Salzsäure.

Es fällt ein prachtvoll grün färbendes Pigment in dunkelgrünen Flocken nieder, welche beim Trocknen einen schön

rothen metallischen Reflex annehmen. Dasselbe eignet sich sowohl zum Färben, wie auch zum Druck auf Seide und Wolle.

Zu diesem Zwecke löst man es in Alkohol von 90 p.C. wie Fuchsin auf und färbt oder druckt damit wie mit Fuchsinlösung.

Es ist möglich, jede Nuance Grün darzustellen, denn je nachdem man mehr oder weniger Zinnchlorür verwendet, erhält man ein bläulicheres oder gelblicheres Grün.

Alles Grün, welches man auf diese Art aus dem Xanthalin erhält, besitzt beim künstlichen Lichte ein prachtvoll grünes Feuer, wie kein anderer grüner Farbstoff zeigt.

Friedensau, den 4. September 1867.

XXIV.

Beitrag zur Kenntniss des Orleansfarbstoffs.

Von

W. Stein.

Nachdem Bolley die Untersuchung des Orleansfarbstoffs wiederholt veranlasst und dessen Zusammensetzung zu $C_{10}H_6O_4$ festgestellt hat (dies. Journ. **93**, 359), würde ich eine Untersuchung desselben nicht mehr für erforderlich gehalten haben, wäre mir nicht durch meinen Freund de Vry sehr werthvolles Material für eine solche Untersuchung zugekommen. Dr. de Vry hatte nämlich auf Java frische Früchte der *Bixa orellana* mit alkalischem Wasser zerrührt, durch ein Sieb geseiht, mit Schwefelsäure übersättigt und den Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

Dieses den Orleans in der reinsten Form darstellende Material bestand aus einzelnen harten Stückchen von der Farbe des Englisch Roth; auf dem Bruche etwas dunkler als auf der Aussenfläche.

Durch Auskochen mit Wasser wurde zuerst ein gelblich trübes, später ein klares Filtrat von gelber Farbe im durchfallenden, von grüner im reflectirten Lichte erhalten. Noch später kamen wieder Filtrate, die einen solchen Dichroismus nicht besassen.

Der wässerige Auszug reagirte sauer, enthielt einen durch Kohle entfernbaren Bitterstoff und nach Entfernen desselben noch einen Körper, welcher alkalische Kupferlösung reducirte. Gerbstoff konnte nicht nachgewiesen werden; in der Asche fand sich reichlich Phosphorsäure.

Der Abdampfungsrückstand wurde durch Schwefelsäurehydrat nur braun gefärbt.

Zur Extraction des Fettes*) wendete ich zuerst Petroleumäther an, welcher nur wenig Bixin löst, aber auch das Fett nur unvollständig auszieht. Es war desshalb nach achtmaligem Auskochen mit diesem Mittel nöthig, noch ebenso oft mit Aether zu extrahiren, um das Fett vollständig zu entfernen. Uebrigens betrug es nach annähernden Bestimmungen beinahe die Hälfte des gesammten Materials und das Doppelte des schliesslich vollständig gereinigten Bixins.

Das Bixin ist in wässerigem Aetzkali oder Natron, in Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak, auch in kohlensaurem und doppelt-kohlensaurem Natron löslich. Man kann es desshalb aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure nicht abscheiden.

Kochender Alkohol löst das Bixin reichlich**); eine kochend gesättigte Lösung setzt aber beim Erkalten unmittelbar nur wenig ab. In 100 Theilen kochend gesättigter Lösung sind 3,78 Bixin enthalten, also Löslichkeitsverhältniss 1 : 25,4. Die erkaltete und nach 12stündigem Stehen filtrirte Lösung enthielt in 100 Theilen noch 1,11 Bixin, folglich 1 : 89. Verdünnte Lösungen haben eine gelbe, concentrirte eine gelbrothe bis braunrothe Farbe und einen bitteren Geschmack.

Die alkoholische Lösung wird von Bleizucker orange, von Sublimatlösung schwächer und bräunlichgelb, von Eisenchlorid mit der Farbe des Oxydhydrats, von essigsaurem

*) Wie später erwähnt werden wird, ist dieser Körper in der That nicht Fett, sondern den Harzen beizuzählen.

**) Uebrigens scheinen zwei Modificationen zu existiren, von denen die eine leichter, die andere schwerer löslich ist. Letztere erhielt ich u. A. aus dem mit verdünnter Schwefelsäure in verschlossener Röhre auf 120° C. erhitzten Material. Ebenso scheint die Gegenwart des im rohen Bixin vorhandenen Fettes dasselbe leichter löslich zu machen.

Kupferoxyd braungelb gefällt. Zinnchlorid und Zinnchlorür in saurer Lösung bringen keine merkliche Veränderung hervor; auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak entstehen in beiden Fällen schön hochgelbe Niederschläge. Essigsaure Thonerde fällt rothgelb. Die Löslichkeit in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform fand ich bei gewöhnlicher Temperatur wie 1 : 345 : 3435 : 93,3. Mit Salzsäure einige Zeit gekocht, färbt sich die alkoholische Lösung braun und setzt einen ähnlich gefärbten Körper ohne krystallinische Beschaffenheit ab, jedoch ohne dass eine eigentliche Spaltung stattfindet. Aehnlich verhält sich verdünnte Schwefelsäure, wie die Analyse eines so behandelten Bixins gelehrt hat.

Chlorkalklösung entfärbt beim Kochen, Chlorwasser augenblicklich die Lösung. Es entsteht dabei ein in der Flüssigkeit weisses Chlorproduct, von dem später die Rede sein wird.

Wässerige schwefligo Säure verändert die Lösung kalt in kurzer Zeit nicht, entfärbt aber beim Kochen unvollständig.

Mit alkalischer Kupferlösung gekocht, ist nach längerer Zeit eine Reduction bemerkbar, und beim Uebersättigen der vom Kupferoxydul abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure fällt ein brauner Körper nieder.

Durch Kochen mit mangansaurem Kali und überschüssiger Natronlauge entsteht unter anderen, nicht weiter untersuchten Zersetzungsproducten Kleesäure.

Durch längeres Kochen mit Natronlauge entwickelt sich ein unangenehmer, an den des Naphthylamins erinnernder Geruch. In der That gelang es mir auch nicht, das Bixin frei von Stickstoff zu erhalten. Auch das sorgfältigst gereinigte enthielt nach einer damit vorgenommenen quantitativen Bestimmung noch 0,77 p.C. davon.

Durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von Aetzkali und Uebersättigung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure erhielt ich einen schwarzbraunen Körper, der vollkommen amorph war und Protocatechusäure nicht enthielt.

Von Schwefelsäurehydrat wird das reine Bixin tief blau gefärbt, ohne Beimischung von Grün oder Braun, was erst

nach längerer Berührung auftritt; von rauchender Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. im ersten Augenblick wie von Schwefelsäure, dann schnell grün und grüngelb, zuletzt hellgelb werdend.

Um diese Erscheinungen gut zu sehen, ist es zweckmässig, das feste Bixin in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen Weingeist zu übergiessen und diese vor dem Zusatz der Säuren verdunsten zu lassen.

Uebrigens verwandelt die concentrirte Salpetersäure oder ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure das Bixin in Nitroverbindungen, welche eine verschiedene Löslichkeit in Aether besitzen, auch in Wasser nicht ganz unlöslich sind, und, mit Chlorkalklösung zum Kochen erhitzt, Chlorpikrin entwickeln. Im trocknen Zustande in einer Glasröhre schnell erhitzt, verpuffte das Gemisch derselben schwach.

Den von Bolley erwähnten Moschusgeruch beobachtete ich ebenfalls einige Mal, doch nicht immer. Er zeigte sich besonders deutlich, wenn ich die alkalische Lösung der Nitroverbindungen mit einem Tropfen Ammoniak zersetzte. Die fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure erzeugt, wie Stenhouse schon beobachtet hat, Kleesäure.

Zu den folgenden Analysen wurde das, wie oben angeführt, entfettete Bixin noch portionenweise in Alkohol gelöst (a) 1) und 2) und dabei aus den Lösungen als braunrothes, in kochendem Wasser nicht schmelzbares Pulver erhalten, welches, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen auf dem Schiffchen kein Wasser verlor, ohne dass zugleich Kohlensäure gebildet wurde, also eine Zersetzung eintrat. Eine Spur von Asche zeigte sich bei allen Verbrennungen und dieselbe ist in Abzug gebracht.

(a) 1) 0,238. CO_2 0,6045 = C 0,164864.
HO 0,1545 = H 0,017166.
2) 0,2025. CO_2 0,5065 = C 0,138137.
HO 0,1235 = H 0,013722.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	68,978	68,215
H	7,111	6,776

Da diese Zahlen von denen Bolley's so bedeutend abwichen, so wurde eine nochmalige Reinigung mit Aether vorgenommen, das Präparat dann mit absolutem Alkohol auf 110° in zugeschmolzener Röhre während sechs Tagen erhitzt (b), und der ungelöste Antheil 1), sowie der gelöste 2) besonders analysirt. Ersterer stellte nach dem Trocknen ein dunkel zinnoberfarbiges, letzterer ein rein zinnoberfarbiges Pulver dar.

(b) 1) 0,230. CO_2 0,579 = C 0,15791.
HO 0,1395 = H 0,0155.
2) 0,151. CO_2 0,377 = C 0,102818.
HO 0,0915 = H 0,010166.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	68,656	68,774
H	6,740	6,754

Hierdurch war die Ueberzeugung erlangt, dass dem Bixin kein Fett mehr anhing.

Um endlich zu erfahren, ob das Bixin einer Spaltung durch Säuren fähig sei, wurde es mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 110° ebenso lange wie (b) erhitzt (c). Es verwandelte sich dadurch in ein nach dem Trocknen dem gepulverten Glaskopf oder dem natürlichen Zinnober ähnlich gefärbtes Pulver.

(c) 0,2315. CO_2 0,580 = C 0,15818.
HO 0,1445 = H 0,016055.

In 100 Theilen:

C	68,181
H	6,920

Hiernach ist eine Spaltung nicht eingetreten. Eine solche war ebensowenig durch die Analyse erkennbar an einer Probe, welche mit Schwefelsäure und Weingeist auf gleiche Weise behandelt worden war.

Nimmt man das Mittel aus den Analysen (a) 1, 2 und (b) 1, 2, so erhält man für 100 Theile des von mir untersuchten Bixins:

	Ber. nach $C_{30}H_{18}O_8$	Gef.
C	68,641	68,655
H	6,864	6,870
O	24,495	24,475

Die hierfür aufgestellte Formel wird durch die Zusammensetzung eines Chlorderivats bestätigt.

Man erhält dieses, wenn man die Lösung aus Bixin in möglichst schwachem Weingeist mit Chlorgas sättigt und dabei eine starke Erhitzung vermeidet. Da das Product in schwachem Weingeist schwer löslich ist, so scheidet es sich in diesem Falle schon während der Arbeit in Form einer weisslichen Trübung aus. Bei Anwendung stärkeren Weingeistes bleibt Alles gelöst. Auf Zusatz von Wasser fällt es in jedem Falle nieder. Es bildet nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum ein lockeres, gelbbraunes, amorphes Pulver.

Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird dieses nicht mehr blau, sondern braun gefärbt. In absolutem Alkohol und Aether löste es sich reichlich und leicht mit reiner blassgelber Farbe.

Die alkoholische Lösung entwickelte beim Kochen mit Aetznatronlauge einen an Zimmtcassie erinnernden Geruch.

Die Chlorbestimmung, welche nach Carius in zugeschmolzener Glasröhre ausgeführt wurde, lieferte 20,302 p.C. Chlor; nämlich 0,173 = 0,142 Chlorsilber = 0,352 Chlor.

Die Elementaranalyse ergab:

	1.	2.	Mittel	Ber. nach $C_{30}H_{18}Cl_2O_{10}$
C	51,285	51,737	51,574	51,574
H	5,388	5,860	5,624	5,157
Cl	20,302	—	20,302	20,343
O	—	—	22,563	22,926

Hiernach sind 2 Cl und 2 HO in die Verbindung eingetreten, unter Austritt von 2 H.

Unzweifelhaft bilden sich jedoch verschiedene Chlorderivate; denn einestheils bemerkte ich, dass der Aether nicht immer alles löste, anderentheils erhielt ich bei verschiedenen Versuchen Körper mit grösserem und geringerem Chlorgehalt. Unter anderen fand ich 30,214 Cl, was der Formel $\left.\begin{matrix} C_{30}H_{16} \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} O_8$ entsprechen würde, die 30,3 Cl verlangt.

Der in Aether unlösliche Theil enthielt in einem Falle 15,348 p.C. Cl, war also eine Zwischenstufe mit $1^1/_2$ At. Chlor.

Wenn man die von Bolley aufgestellte Formel verdreifacht = $C_{30}H_{18}O_{12}$, so stellt sich dessen Bixin als sauerstoffreicher dar, als das von mir untersuchte. So annehmbar diess erscheint, so ist doch eine andere Ansicht nicht ausgeschlossen; denn die Formel von Bolley verlangt C 61,2 — H 6,1, während die Analysen im Mittel nur C 60,625 — H 6,122 geliefert haben.

Durch nascirenden Wasserstoff, mit Zinkstaub erzeugt, veränderte sich das Bixin sowohl in saurer, als in alkalischer Lösung, und ging zuerst über in einen rein und lebhaft gelb gefärbten, in Wasser unlöslichen Körper, der, bei Luftabschluss ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, eine bräunliche, amorphe, dem Chlorbixin ähnliche Masse darstellte. In alkalischer Lösung trat bei weiter fortgesetzter Einwirkung (5 bis 6 Stunden) starke, und beim endlichen Uebersättigen mit Schwefelsäure gänzliche Entfärbung ein.

Der erstgenannte Reductionskörper löst sich in Aether schwieriger als in absolutem Alkohol; er ist löslich in natronhaltigem Wasser, wird durch concentrirte Schwefelsäure *schwarzbraun* gefärbt, und hat, wie Versuche lehrten, die Fähigkeit, mit der Wollfaser sich zu verbinden, fast vollständig verloren. Das Wenige, was sich übrigens auf der Faser, nach der gewöhnlichen Art mit Orleans zu färben, verbinden liess, wurde vom directen Licht in kürzester Zeit gebleicht.

0,225 wasserfreie Substanz ergaben bei der Analyse:

		In 100
CO_2 0,581	= C 0,158455	= 70,424
HO 0,151	= H 0,016777	= 7,456

Die Formel $C_{30}H_{10}O_7$ oder $C_{60}H_{38}O_{14}$ würde die Beziehung zum Bixin ausdrücken. Sie verlangt C 70,5 — H 7,4.

Der als Fett bezeichnete Bestandtheil des rohen Bixins besass die Farbe des letzteren und eine zähe, schmierige Beschaffenheit; sein Geruch war veilchenähnlich. Concentrirte Schwefelsäure färbte ihn nicht blau, sondern schwarz. Eine Entfärbung desselben durch längeres Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzener Röhre gelang mir nicht. Bei der Verseifung zeigte er ein von dem der eigentlichen Fette abweichendes Verhalten, und in der Unterlauge konnte ich die Gegenwart

des Glycerins nicht erkennen. Es wird daher dieser Körper zu den Harzen gerechnet werden müssen.

Eine Barytverbindung, welche ich durch Kochen mit concentrirter Barytlösung hergestellt hatte, löste sich in Aether, und diese Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers einen braunrothen, weichen Rückstand (a). Durch Beimischung von absolutem Alkohol wurde die ätherische Lösung zerlegt, indem ein Theil des Gelösten sich als flockiger Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag stellte nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen ein bräunlichgelbes Pulver dar (b). Beide Körper waren vollständig amorph.

(a) 0,2945 wasserfrei, hinterliess
0,032 kohlensauren Baryt
= 0,0248 BaO = 8,4 p.C.
CO_2 { und 0,0071 CO_2; ferner wurden erhalten
0,7200
0,7271 = 0,198301 C,
HO 0,2215 = 0,0246833 H.

(b) 0,245 wasserfrei,
0,0615 kohlensauren Baryt
= 0,0474 BaO = 19,3 p.C.
CO_2 { und 0,0141 CO_2; ferner wurden erhalten
0,5185
0,5326 = 0,145254 C,
HO 0,167 = 0,018454 H.

Für 100 Theile der organischen Substanz ergiebt sich hieraus:

	a.	b.	Mittel
C	73,526	73,360	73,443
H	9,152	9,320	9,236

Ein besonderer Versuch lehrte, dass die Substanz keinen Stickstoff enthielt.

Da die Zusammensetzung der organischen Substanz in beiden Fällen dieselbe ist, die Barytmengen aber so verschieden gefunden wurden, so schliesse ich, dass der Alkohol die Barytverbindung eines sauren Harzes niederschlug und dass neben dem sauren ein indifferentes Harz vorhanden war. Im Uebrigen ist die procentische Zusammensetzung der Bixin-

harze dieselbe, wie die eines von Johnston aus der Benzoë dargestellten Harzes (Gmelin's Handb. 7. 4. II. 1796 C. c.). Johnston giebt seinem Harze die Formel $C_{40}H_{30}O_7$, welche sehr gut mit den Zahlen der Analyse übereinstimmt. Wenn man indessen im vorliegenden Falle eine nähere Beziehung zwischen dem Bixinharze und dem Bixinfarbstoffe, wie es sehr natürlich ist, annimmt, so würde die Formel $C_{30}H_{24}O_5$ oder $C_{60}H_{48}O_{10}$ besser passen, obgleich sie C 73,7 — H 9,8 verlangt.

XXV.

Notizen.

1) Ueber ein Hydrat des Schwefelkohlenstoffs

hat E. Duclaux Versuche angestellt (Compt. rend. t. 64, p. 1099).

Wenn man auf eine mit Battist umwickelte Thermometerkugel etwas Schwefelkohlenstoff giesst, so sieht man sehr oft, wenn das Thermometer einige Grad unter 0 zeigt, kleine Gruppen weisser sehr vergänglicher Krystalle. Ihre Aehnlichkeit mit Schnee ist so gross, dass man auf den ersten Augenblick sie für solchen halten könnte. Bringt man sie jedoch in ein geschlossenes Gefäss und lässt die Temperatur sich erhöhen, so sieht man wie bei — 3° dieselben sich zersetzen, unter Bildung einer grossen Quantität flüssigen Schwefelkohlenstoffs, in welchem nur kleine Eisstückchen schwimmen.

Um diesen Körper der Analyse zu unterwerfen, bediente sich der Vf. folgender Methode.

In eine starke sehr grosse Glasflasche brachte er etwa 20 Grm. Schwefelkohlenstoff, und liess diesen durch den darauf gerichteten raschen Luftstrom eines Blasebalgs verdunsten. Es ist nicht nöthig, die Luft künstlich mit Feuchtigkeit zu sättigen, bei genügender Abkühlung des Schwefelkohlenstoffs beginnt die Bildung der weissen Krystalle augenblicklich. Die Temperatur sinkt bedeutend und kann bis auf — 20° gebracht werden. Wenn nur noch wenig Flüs-

sigkeit vorhanden ist, hört man auf zu blasen, um nicht das erhaltene Product zu zersetzen, welches sich nach und nach wieder erwärmt. Man verschliesst die Flasche und lässt sie wieder die gewöhnliche Temperatur annehmen. Es bilden sich dann zwei Schichten, die eine aus Wasser, die andere aus Schwefelkohlenstoff bestehend. Man wägt die Flüssigkeit in der Flasche und bringt dann Chlorcalcium in dieselbe. Man wägt wieder und erhitzt dann die Flasche in einem Luftbad auf etwa 60°, wobei aller Schwefelkohlenstoff sich verflüchtigt. Nach dem Wägen hat man die Menge des Schwefelkohlenstoffs in einer bestimmten Menge der weissen Substanz.

Auf diese Weise fand der Verf. als Mittel von 10 Versuchen 89,4 p.C. Schwefelkohlenstoff, entsprechend der Formel $2CS_2,HO$.

Dieses Hydrat ist demnach sehr reich an Schwefelkohlenstoff und es brennt ebenso leicht als dieser selbst. Diese Eigenschaft lässt sich in einem Vorlesungsversuch darlegen. Auf eine Glasplatte giesst man ein wenig Wasser und setzt auf die Mitte derselben ein Uhrglas, das man mit Schwefelkohlenstoff füllt. Bläst man auf diesen, so verwandelt es sich rasch in Hydrat, während das Wasser gefriert, so dass alles fest wird. Nähert man dann der schneeartigen Substanz auf dem Uhrglase eine glühende Kohle, so entzündet sie sich und verbrennt mit blauer Flamme, während das Wasser zurückbleibt.

---

2) Eine einfache Methode um Jod und Brom in derselben Flüssigkeit zu erkennen

beschreibt Phipson (Compt. rend. t. 65, p. 176). Diese gründet sich auf die Thatsache, dass bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff durch Chlor zuerst die Jodverbindungen, später die Bromverbindungen zersetzt werden und dass das Chlorür mit dem im Schwefelkohlenstoff gelösten Jod fünffach Chlorjod bildet, welches sich farblos im Schwefelkohlenstoff löst. Ist dagegen Brom anwesend, so giebt sich dieses durch eine Orangefärbung des Schwefelkohlenstoffs zu erkennen.

In eine zwei Fuss lange Reagensröhre giesst man etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit. Man verdünnt diese stark, wenn es sich nicht etwa um ein Mineralwasser handelt. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und mit etwas Schwefelkohlenstoff versetzt, dann fügt man in kleinen Portionen eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium zu, schliesst die Röhre mit dem Daumen und schüttelt nach jedesmaligem Zufügen gut um. Der Schwefelkohlenstoff nimmt zuerst die purpurviolette Färbung des Jods an, die bei stärkerem Zusatz allmählich verschwindet und bei Gegenwart von Brom dann in ein Orange übergeht.

---

3) Ueber das Thallium.

(Briefliche Mittheilung des Hrn. Med.-Rath Prof. Otto.)

In meinem Lehrbuche der Chemie habe ich mich gelegentlich, in einer Anmerkung, über die Stelle ausgesprochen, welche, nach meinem Dafürhalten, dem Thallium in der Reihe der Metalle gebührt. Ich habe das Folgende gesagt: „Ich weiss wohl, dass gerade die Chemiker, welche sich mit Thallium viel beschäftigt haben, dasselbe den Alkalimetallen zuzählen. Sie begründen diess durch die Löslichkeit seines Oxyds und dessen Kohlensäure-Salzes in Wasser und besonders durch die Isomorphie. Entfernen aber die Unlöslichkeit des Chlorthalliums und Jodthalliums und die gelbe Farbe des letzteren, das Metall nicht eben so sehr von den Alkalimetallen, als die Löslichkeit des Oxyds und Kohlensäure-Salzes es diesen nähert? nicht zu reden von dem grossen specifischen Gewicht des Metalls, der Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff, seinen verschiedenen gefärbten Oxyden und Chloriden. Und hat man der Isomorphie je ein Stimmrecht in ähnlichen Fällen eingeräumt? Enger können durch Isomorphie zwei Metalle nicht mit einander verbunden sein, als Magnesium und Zink; wer das Thallium zu den Alkalimetallen zählt, muss durchaus das Zink zu den Erdalkalimetallen rechnen, neben Magnesium stellen. Nicht viel anders mit Baryum und Blei. Ich sage, ein Metall, welches so wenig positiv ist, dass es durch Zink aus Lösungen seiner Salze ge-

fällt wird, ist nimmermehr zu den Alkalimetallen zu zählen. Allerdings wird man jetzt die Alkalimetalle definiren müssen, als *sehr positive* Metalle, welche mit Sauerstoff farblose, lösliche, stark basische Oxyde geben."

In Bd. **101** dies. Zeitschr. findet sich auf Seite 319 ein Bericht über ein neues Flintglas; es heisst daselbst: „Dieses neue Flintglas ist so zusammengesetzt wie das gewöhnliche, nur enthält es statt Kalium die äquivalente Menge Thallium und bildet so einen neuen Beleg für die Richtigkeit der zuerst von Lamy ausgesprochenen Ansicht, dass das Thallium seinem chemischen Charakter nach den Alkalimetallen an die Seite zu stellen ist."

Ich habe nicht finden können, wo Lamy diese Ansicht ausgesprochen hat; in seinem ersten Berichte über das neue Metall sagt er, dass es dem Blei am ähnlichsten sei (dies. Journ. **86**, 250). Es ist möglich, dass er später seine Ansicht geändert, und es ist gewiss, dass mehrere Chemiker ganz bestimmt verlangen, dass Thallium müsse seine Stelle neben dem Kalium in der Reihe der Alkalimetalle erhalten. Verstehe ich den Artikel über das Thalliumglas recht, so soll das Glas ein neuer Beweis für diese Stellung sein. Diess kann ich nicht zugeben und zwar desshalb nicht, weil man bislang aus der Vertretung des Bleis im Flintglase durch Baryum nicht den Schluss gezogen hat, das Blei müsse neben Baryum oder das Baryum neben Blei seinen Platz erhalten. Doebereiner, der sich bekanntlich im Vereine mit Koerner viel mit der Darstellung von Glas für optische Zwecke beschäftigt hat, zeigte in seinen Vorträgen prächtiges Baryumglas, auch Strontiumglas, und empfahl es für diese Zwecke. Es können also im Glase Blei, Baryum, Strontium und Calcium einander vertreten, vier Metalle, die einander chemisch ähnlich sind, die man desshalb aber doch nicht in eine Classe stellt. Ebenso können nun auch Thallium, Kalium und Natrium einander im Glase vertreten, weil sie einander chemisch ähnlich sind, aber es ist desshalb nicht erforderlich, sie in eine Classe zu bringen. Dass jedes Metall dem Glase gewisse Eigenthümlichkeiten ertheilt, ist bekannt. Mir er-

giebt sich aus der Existenz des Thalliumglases nichts weiter, als dass man ferner nicht mehr sagen darf, jedes Glas müsse ein Alkalimetall enthalten.

---

4) Eine schwarze Pharaoschlange.

Herr G. Vorbringer übersandte mir das unten beschriebene Präparat, welches in der That durch eine ganz ungewöhnliche Aufschwellung beim Anzünden sich auszeichnet, und fügte dazu folgende Notiz:

Bekanntlich verarbeitet man Braunkohlen auf zur Beleuchtung dienende Oele, indem man Theer aus ihnen schweelt, denselben destillirt und die leichteren Partien des dabei erhaltenen Oels durch successive Behandlung mit starker Lauge, englischer Schwefelsäure und verschiedene Destillationen genügend reinigt. Bei Gelegenheit einiger Untersuchungen, die ich mit der, nach vollbrachter Einwirkung vom Oele getrennten, eine mehr oder weniger dicke und zähe schwarze Masse darstellenden Säure anstellte, bin ich zu folgendem interessanten Resultat gelangt.

Als ich die schwarze Säure mit rauchender Salpetersäure behandelte, erhielt ich ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Harz, welches ausgepresst und getrockuet von gelbbrauner Farbe und ungefähr der Consistenz des geschmolzenen und in Wasser ausgegossenen Schwefels war. Ein Stückchen dieses Harzes, behufs seiner Brennbarkeit geprüft, verbrannte mit leuchtender, etwas russender Flamme und zeigte in hohem Grade die Eigenschaft des Rhodanquecksilbers, sich hierbei in seinem Volumen *bedeutend zu vergrössern.* Da ich nur eine kleine Quantität des Harzes besass, so versuchte ich mir dasselbe noch einmal auf dieselbe Weise darzustellen, es gelang mir aber bis jetzt nicht, es wieder von derselben Consistenz und Farbe zu erhalten. — Eine grössere Quantität des Harzes mit käuflicher roher, nicht rauchender Salpetersäure bereitet, zeigte sich nach dem Auspressen und Trocknen schwarzbraun und spröde, wurde aber in der Wärme weich; formt man daraus einen Kegel und zündet denselben an, so zeigt das Harz beim Verbrennen die bekannte Eigen-

sehaft der Pharaoschlangen, nur möehte ieh die Volumenvermehrung noch für grösser wie bei dem Rhodanquecksilberpräparat halten, da bei meinen Versuehen ein Kegel von 1″ Länge eine Sehlange von 4′ lieferte, was für die zurückbleibende Kohle etwa das 50faehe Volum der angewendeten Substanz ergiebt.

Es unterliegt nach dem Geruch der Gase des angezündeten Präparats zu schliessen, wohl keinem Zweifel, dass dieses Harz eine organische Nitroverbindung ist, vielleicht in seiner Zusammensetzung einer der Nitrophenylsäuren gleichend. Ob Schwefelsäure oder eines ihrer Derivate mit in die Verbindung eingetreten, ist zweifelhaft.

Leider stehen mir hier nicht die Mittel zu Gebote, um eine vollständige organische Analyse des Harzes auszuführen, was auch wegen der dem Harze ungemein hartnäckig anhaftenden Säure seine Schwierigkeiten haben dürfte.

Vorstehende Versuche wurden im Laboratorium der Mineralöl- und Paraffin-Fabrik des Herrn Dr. Hübner in Rehmsdorf bei Zeitz ausgeführt. W.

---

5) Ein Chlorproduct des Toluols.

Aus dem mit überschüssigem Chlor behandelten Toluol erhielt O. Pieper (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 304) durchsichtige farblose Prismen von 150° Schmelzpunkt, anscheinend unzersetzt destillirbar, unlöslich in Wasser, sehwer in Weingeist, leicht in Aether und Sehwefelkohlenstoff löslieh und von der Zusammensetzung $C_7H_6Cl_8$. Diese Verbindung, welche schon Deville beobachtet hat, wird von weingeistigem Natron in der Wärme zersetzt und man erhält naeh Zusatz von Wasser ein braunes Oel und aus der Lösung nach Zusatz von Salzsäure eine krystallinisehe Säure.

Das braune Oel, welches man in Aether lösen mag und daraus wieder gewinnen, geht bei der Destillation meist zwischen 280 und 290° über, ist dann farblos und hat die Zusammensetzung $C_7H_4Cl_4$. Sie ist verschieden von allen bisher unter dieser Formel beschriebenen Verbindungen (dies. Journ. **96**, 382).

Die krystallisirende Säure, welche nur in geringer Menge erhalten wurde, scheint nach ihrem Schmelzpunkt 203° und ihrem Chlorgehalt Bichlordracylsäure zu sein.

Die Entstehung des gechlorten Oels erklärt sich so:

$$C_7H_6Cl_8 + 4NaHO = C_7H_4Cl_4 + 4NaCl + 3H_2O + O,$$

der frei werdende Sauerstoff erzeugt die Säure.

---

6) Verwandlung des Anilins in Azobenzol.

Ausgehend von den theoretischen Anschauungen Kekulé's (s. dessen Lehrbuch Bd. II.) über die Constitution der vom Nitrobenzol durch Reduction resultirenden Derivate, des Azobenzols, Azoxybenzols, Hydrazobenzols und Anilins hat Dr. C. Glaser versucht, diese Derivate statt durch Reduction, wie bisher, durch Oxydation der Amidverbindung zu gewinnen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 365).

Es wurde Anilin mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Salzsäure versetzt, und mit einer gewissen Menge übermangansauren Kalis behandelt. Der dabei entstehende braune Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei ging Azobenzol in rothen Oeltropfen über und das Manganoxyd fand sich nach dem Trocknen mit rothen Krystallen von Azobenzol durchsetzt. Nach gehöriger Reinigung wurde das aus Aetheralkohol umkrystallisirte Präparat mit dem nach Mitscherlich aus Nitrobenzol dargestellten identisch erkannt.

Ausserdem zeigten sich in der Mutterlauge, aus welcher das erste Azobenzol abgeschieden war, manchmal einzelne heller gefärbte Nadeln, die in der Handwärme schmolzen und dem Azoxybenzol glichen und schliesslich stiess man bei der Destillation der rohen Masse in kälteren Theilen des Destillationsrohrs auf einige quadratische Blättchen von dem eigenthümlichen Geruch des Hydrazobenzols.

---

7) Trixylylamin.

Wird das bei 200° kochende Chlorxylol längere Zeit mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erhitzt, so erhält man

nach P. Janasch (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 303) als Zersetzungsproducte ein mit Aether ausziehbares indifferentes Oel und eine Mischung von salzsauren Basen, aus deren alkoholischer Lösung zuerst das salzsaure Trixylylamin, später wahrscheinlich Bi- und Monoxylylamin krystallisiren.

Das salzsaure Trixylylamin bildet kleine Nadeln, die bei 203—204° schmelzen, leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol, gar nicht in Wasser und Aether sich lösen. Sie bestehen aus $(C_8H_9)_3N.HCl$.

Erwärmt man diese Verbindung mit Natronlauge, so scheidet sich Trixylylamin als dickes Oel von eigenthümlichem Geruch ab. Es ist schwerer als Wasser, nicht flüchtig, wird bei — 15° nicht fest und seine weingeistige Lösung giebt mit Salpetersäure kleine glänzende bei 122° schmelzende Nadeln.

---

8) Trichlorhydrin und Ammoniak.

Dimonochlorallylamin.

Wenn in Alkohol gelöstes Trichlorhydrin mit Ammoniak gesättigt und auf 130—140° einige Tage erhitzt wird, so entsteht nach Engler (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 77) eine Base, welche er Dimonochlorallylamin nennt, und nebenbei Salmiak: $2(C_3H_5Cl_3) + 5NH_3 = (C_3H_4Cl)_2HN + 4NH_4Cl$.

Die Base, welche an Salzsäure gebunden ist, wird aus der eingedampften Masse durch Alkohol ausgezogen, mit Kalilauge abgeschieden, gewaschen und destillirt. Das Di-

chlorallylamin, $\left.\begin{matrix} C_3H_4Cl \\ C_3H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} N$, geht zwischen 185—195° über,

ist ölartig, schwerer als Wasser, und nur wenig darin löslich, äusserst leicht in Alkohol und Aether löslich, riecht wie die meisten flüchtigen Basen dieser Art und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Sie bildet lauter zerfliessliche Salze, unter denen das salzsaure aus Alkohol in Nadeln erhalten werden kann und das Platindoppelsalz, $(C_3H_4Cl)_2H_2NCl + PtCl_2$, als gelber krystallinischer Niederschlag von geringer Beständigkeit in der Wärme.

Mit Jodäthyl kann die Basé äthylirt werden

$$(C_3H_4Cl)_2C_2H_5N$$

und liefert eine ölartige Substanz, deren salzsaures Salz dem der ursprünglichen Base ganz gleicht, nur löst es sich schwerer in Alkohol und Wasser.

Die angeführten Thatsachen sind eine weitere Bestätigung für Geuther's Beobachtung, dass die aus dem Glycerin abstammenden Trichloride und Tribromide identisch sind mit den aus dem Acroleïn abstammenden, was Berthelot früher leugnete.

Ferner ergiebt sich, dass das Ammoniak auf die Trichloride der dreiwerthigen Alkoholradicale anders einwirkt als auf die Chloride der zwei- und einwerthigen Radicale.

Das Dimonochlorallylamin ist das Mittelglied zwischen dem Diallylamin und Fittig's Didichlorallylamin.

C_3H_5	C_3H_4Cl	$C_3H_3Cl_2$
C_3H_5	C_3H_4Cl	$C_3H_3Cl_2$
H	H	H
N	N	N
Diallylamin	Engler's Base	Fittig's Base

Das mit dem Tribromhydrin isomere Brompropylenbibromid zersetzt sich mit Ammoniak anders, denn es giebt keine Base, sondern einen gebromten Kohlenwasserstoff.

---

9) Ueber das in dem Meteoreisen von Lénarto eingeschlossene Gas

hat T. Graham Versuche angestellt, die beweisen, dass dasselbe wesentlich aus Wasserstoffgas besteht (Compt rend. t. 64, p. 1067). Es wurde zu diesem Behufe ein zuvor mit Kalilauge gereinigtes 45 Grm. schweres Stück der Meteoreisenmasse in eine Porcellanröhre gebracht, und diese mittelst eines Sprengel'schen Aspirators luftleer gemacht. Hierauf im Kohlensäurefeuer erhitzt, gab es im Verlauf von $2^1/_2$ Stunden C.C. Gas. Das Meteoreisen hatte demnach das 2,85 seines Volumens Gase absorbirt. Die erste Portion des aufgesammelten Gases zeigte einen schwachen Geruch. Das Gas war frei von Kohlensäure und enthielt kein durch Schwefelsäure absorbirbares Gas. Er brennt wie Wasserstoff. Die Analyse der zweiten Portion gab folgende Zahlen:

Wasserstoff	85,68
Kohlenoxyd	4,46
Stickstoff	9,86
	100,00

Die Gase, welche gewöhnliches Eisen aus dem Kohlenfeuer absorbirt, unterscheiden sich hiervon sehr wesentlich durch ihren grossen Gehalt an Kohlenoxyd. Es wurden 23 Grm. wohlgereinigte Nägel derselben Operation unterworfen und hierbei eine Gasmenge erhalten, die das 2,6fache des Volumens vom Eisen betrug, bestehend aus:

Wasserstoff	35,0
Kohlenoxyd	50,3
Kohlensäure	7,7
Stickstoff	7,0
	100,0

Da Versuche gezeigt haben, dass Schmiedeisen bei Atmosphärendruck nur das gleiche Volumen Wasserstoffgas absorbiren kann, das Meteoreisen von Lénarto aber fast das dreifache seines Volumens enthielt, so vermuthet der Vf., dass diese Meteormasse aus einer Wasserstoffatmosphäre, die dichter als die unsrige, ausgestossen worden ist.

---

10) Trichlordracylsäure.

Wenn Trichlortoluol (bei 75—76° schmelzend) mit Kalibichromat und Schwefelsäure anhaltend gekocht wird, so zersetzt es sich nach P. Janasch (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 301) zu einem Theil in Trichlordracylsäure, welche sich unlöslich ausscheidet. Man filtrirt sie ab, wäscht sie, kocht sie mit Sodalösung und fällt sie daraus mit Salzsäure.

Einige Male umkrystallisirt, bildet sie kleine glänzende Nadeln, getrocknet eine verfilzte atlasglänzende Masse, bei 160° schmelzend, in kaltem Wasser kaum, in heissem schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Zusammensetzung:

$$C_7H_3Cl_3O_2.$$

Das Barytsalz krystallisirt in langen Nadeln, die schon im Exsiccator Wasser verlieren und bei 100° wasserfrei sind $C_7H_2BaCl_3O_2$.

Das Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag.

XXVI.

Ueber den Nachweis des Ozons und die Anwesenheit desselben in der Atmosphäre.

Von

Dr. D. Huizinga,

Assistent am physiolog. Laboratorium in Groningen.

Die zur qualitativen Bestimmung des Ozons hauptsächlich empfohlenen Reagentien sind folgende:

1) Guajakharz. 2) Jodkalium. 3) Feuchtes Silber. 4) Schwefelsaures Manganoxydul. 5) Schwefelblei. 6) Indigo. 7) Thalliumoxydul *).

Guajak. Dieses Harz wird durch Ozon sehr leicht oxydirt zu einem in Alkohol löslichen dunkelblauen Körper. Wenn man diese Reaction zur Auffindung des Ozons in Gasgemischen anwenden will, ist es räthlich, ein mit alkoholischer Guajaklösung getränktes Papier dem Gase zu exponiren oder falls man die Lösung anwendet, diese sehr zu verdünnen, so dass sie nur schwach gelblich gefärbt ist. Streicht ein ozonhaltiges Gas durch eine concentrirte Lösung, so erscheint keine blaue Färbung, höchstens eine grünlichbraune, weil die Farbe des blauen Oxydationsproducts und diejenige des noch nicht oxydirten Harzes zusammen eine Mischfarbe geben.

Salpetrige Säure, Chlor, Bleisuperoxyd u. A. m. bläuen Guajak ebenfalls, wo also diese Körper nicht ausgeschlossen sind, ist die Reaction nicht anwendbar. Auch in gewöhnlicher Zimmerluft und in unerregtem Sauerstoff wird ein mit Guajak getränktes Papier allmählich grün.

Das blaue Oxydationsproduct ist jedoch sehr unbeständig. Freie Alkalien schon in geringer Quantität, freie Mineralsäuren in etwas stärkerer Concentration zerstören es. Von Reductionsmitteln wird es ebenfalls schnell entfärbt, so z. B. von Eisenvitriol, salpetriger Säure (im Ueberschuss), salpetersaurem Quecksilberoxydul, Schwefelwasserstoff, schwe-

*) Eine Zusammenstellung der Reactionen des Ozons hat Schönbein gegeben dies. Journ. 86, 72.

felsaurem Manganoxydul, arseniger Säure u. A. Dieselbe entfärbende Wirkung übt ein Körper, der im normalen Menschenharn vorkommt (nicht Harnstoff oder Harnsäure).

Bei allen Reactionen mit Guajak muss die angewendete Lösung nicht zu alt sein, höchstens einige Tage. Eine sehr empfindliche Tinctur lässt sich folgendermaassen darstellen: Man koche das Harz $^1/_2$ Stunde lang mit Kalkmilch, filtrire und extrahire den Rückstand mit kochendem Alkohol.

Jodkalium. Das Kalium dieses Salzes wird durch Ozon oxydirt, so dass das Jod frei wird. Ebenfalls wird Jod frei gemacht durch Einwirkung von salpetriger Säure, Chlor, Wasserstoffperoxyd, Eisenchlorid u. s. w. Dasselbe geschieht durch sehr verdünnte Säuren, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff, sogar die atmosphärische Kohlensäure genügt dazu *).

Alle Substanzen, die das ausgeschiedene Jod binden, stören natürlich die Reaction. Vorzüglich hat man in dieser Hinsicht zu achten auf Alkalien und Albuminate. Auch andere organische Stoffe verdecken das Auftreten des freien Jods, so enthält z. B. der Menschenharn einen Körper, der aus wässeriger Jodlösung das Jod aufnimmt und die Kleisterreaction hindert **).

Silber. Ein Silberblech bedeckt sich in ozonhaltiger, feuchter Luft mit einer dünnen Schicht grauschwarzen Oxyds. — Salpetrige Säure hat dieselbe Wirkung. Die Probe ist nicht sehr empfindlich, viel weniger als die beiden vorigen.

Schwefelsaures Manganoxydul. Eine Lösung dieses Salzes wird durch Ozon schnell gelblichbraun gefärbt, bei weiterem Durchstreichen entsteht ein brauner Niederschlag. — Salpetrige Säure reducirt dieses Oxyd wieder zu Oxydul, daher bleibt ein mit der Sulfatlösung getränktes Papier in Dämpfen von salpetriger Säure weiss. Zufolge dieses Verhaltens lässt sich leicht zeigen, dass das mit Phosphor dargestellte Ozon viel salpetrige Säure enthält, denn während Mangansulfat auf Papier oder in Lösung in reinem Sauerstoff-Ozon schnell

*) Payen, Ann. de chim. et de phys. 1866, p. 376; Compt. rend. t. **61**, 466, 512.

) Schönbein, dies. Journ. **92, 151.

sich bräunt, bleibt es in diesem unreinen ozonhaltigen Gase öfters ganz weiss, wenn nämlich die salpetrige Säure vorherrscht.

Schwefelblei. Ein durch Schwefelblei gebräuntes Papier wird durch Ozon entfärbt, wegen der Oxydation zu weissem Sulfat. Salpetrige Säure oxydirt in derselben Weise. Schwefelwasserstoff regenerirt natürlich die braune Farbe wieder.

Indigo. Schwefelsaure Indigolösung wird durch Ozon oxydirt und gelb gefärbt, ebenso durch salpetrige Säure und Chlor.

Thalliumoxydul. Dieses ward dargestellt aus dem Sulfate. Die Lösung dieses Salzes ward bis zur Entfernung der Schwefelsäure mit Barytwasser versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und das baryt- und schwefelsäurefreie Filtrat eingedampft.

Ein ozonhaltiger Gasstrom bildet in dieser Lösung sogleich einen braunen Niederschlag, desgleichen bräunt sich ein mit der Lösung getränktes Papier in ozonhaltiger Luft. Ein solches Papier wird durch reinen Sauerstoff in zugeschmolzener Röhre selbst nach Monaten nicht gefärbt, ebensowenig entsteht das braune Oxyd durch geglühte oder gewöhnliche CO_2-haltige atmosphärische Luft.

Eine braune Verbindung (Thalliumchlorid) entsteht aus dem Oxydul durch freies Chlor, eine schwarze (Thalliumsulfuret) durch Schwefelwasserstoff.

Salpetrige Säure reducirt das braune Oxyd, sowohl wenn es als Niederschlag in einer Flüssigkeit suspendirt ist, als auch wenn es sich auf getränktem Papier befindet.

Das Thalliumcarbonat wird durch Ozon zwar auch zu braunem Oxyd oxydirt, aber viel langsamer als das Oxydul.

Aus diesen Thatsachen ergeben sich folgende Schlüsse:

Wenn man mit Gewissheit die An- oder Abwesenheit des Ozons constatiren will, so ist keines der genannten Reagentien direct anwendbar, vorzüglich darum, weil salpetrige Säure, die Substanz womit das Ozon am leichtesten verunreinigt ist, mit fünf der genannten Stoffe dieselbe Reaction hervorbringt und bei den zwei übrigen (Tl_2O und $MnSO_4$) das durch Ozon bewirkte Phänomen wieder vernichtet.

Doch kann man, wenn Thalliumoxydul oder Mangan-

sulfat in einer Gasmischung (welche weder Cl noch H_2S enthält) sich bräunen, daraus auf die Anwesenheit des Ozons schliessen (wenn nämlich keine andere noch unbekannte Substanz die braunen Oxyde hervorruft). Wenn jedoch die genannten Reagentien farblos bleiben, so kann man noch nicht auf die Abwesenheit des Ozons schliessen, da in diesem Falle die salpetrige Säure die Ozonreaction verdecken kann.

Atmosphärisches Ozon.

Diese Frage ist, wenn auch sehr interessant, dennoch eine missliche. Denn was heisst es die Atmosphäre auf Ozon zu untersuchen?

Erstens: Man sucht eine Substanz, die zwar starke chemische Wirkung hat, die aber, wenn sie in der Luft vorkommt, jedenfalls in sehr geringer Quantität da ist.

Zweitens: Man kennt noch kein Reagens, welches diese Substanz mit Gewissheit anzeigt.

Endlich: Man sucht diese Substanz in der Atmosphäre, d. h. in einer Gasmischung, die noch nicht vollständig bekannt ist. Zwar sind die Hauptbestandtheile genügend bekannt und bestimmt, die geringen Beimengungen aber, worauf es hier gerade ankommt, sind meistentheils nur noch sehr ungenügend untersucht. Denn was wissen wir eigentlich von der Chemie des atmosphärischen Staubes, von den Spuren Chlornatrium und Natronsulfat, von der salpetrigen Säure, von den Kohlenwasserstoffen, von den Emanationen der lebenden Organismen u. s. w., kurz von allen den Substanzen die man in der Atmosphäre kennt oder vermuthet?

Welche sind nun die zur atmosphärischen Ozonometrie angewendeten Methoden?

Nach dem Vorschlage Schönbein's haben fast alle Ozonbeobachter das Jodkaliumkleisterpapier angewendet. Diess wird an der freien Luft allmählich bräunlich gefärbt und bläut sich dann nach Befeuchtung durch Bildung von Jodamylum. Jodkaliumkleister ist zwar das empfindlichste Ozonreagens, aber zugleich eins der unsichersten. Von den Fehlerquellen dieser Probe sind es hauptsächlich folgende, die für atmosphärische Ozonometrie in Betracht kommen:

1) Salpetrige Säure, ein häufiger, wenn auch nicht constanter Bestandtheil der Atmosphäre, bläut das Papier ebenfalls *).

2) Nicht alles Jod, was frei wird, bildet Jodamylum; ein Theil wird verdampfen, ein Theil vielleicht an Ammon gebunden.

3) Dämpfe von ätherischen Oelen zersetzen das Jodkalium energisch.

4) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserdampf und Sauerstoff zersetzen verdünnte Säuren (Kohlensäure) das Jodkalium ebenfalls.

5) Das Papier bläut sich schon in einer verschlossenen Flasche mit feuchter Luft, wenn es dem directen Sonnenlicht ausgesetzt ist.

Zwar wird nun keine dieser Fehlerquellen sehr intensiv wirken, da die störenden Substanzen entweder sehr langsam auf das Papier einwirken oder nur in sehr geringer Quantität vorkommen; allein da die Quantitäten freigewordenes Jod auch sehr unbedeutend sind und für jedes einzelne Papier nicht viel mehr als ein Bruchtheil eines Milligramms betragen werden, so kann der absolute Werth der Fehler gering sein, der relative jedoch so gross, dass die Brauchbarkeit der Methode dadurch wesentlich beeinträchtigt wird **).

Houzeau hat eine Modification dieser Methode empfohlen ***). Ausgehend von der Thatsache, dass eine Jodkaliumlösung an der freien Luft alkalisch wird, nahm er als Indicans nicht das freigewordene Jod, sondern das gebildete Kali. Nur Ozon kann nach Houzeau solch eine Jodkaliumlösung alkalisch machen, da alle anderen KJ zersetzende Substanzen (Chlor, salpetrige Säure) mit dem Kalium neutral

---

*) Auch wenn sie an Ammoniak gebunden ist, kann doch unter Mithülfe der Kohlensäure die Zersetzung des Jodkaliums erfolgen. Wenn ein Strom reiner Kohlensäure durch eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Ammoniak streicht, so wird ein über der Flüssigkeit aufgehängtes feuchtes frisches Jodkaliumkleisterpapier in ungefähr 1 Stunde deutlich gefärbt.

) Vgl. Cloëz, Compt. rend. t. **48, 38.

***) Compt. rend. t. **45**, 873; **46**, 89.

reagirende Salze bilden. Houzeau tränkte also schwach rothes Lakmuspapier auf der einen Hälfte mit Jodkaliumlösung (papier tournesol-vineux mi-joduré). Die KJ enthaltende (untere) Hälfte musste an der Luft mehr oder weniger sich bläuen, während die obere Hälfte controlirte, ob diese Alkalescenz auch von anderen Substanzen herrührte.

Der Schluss aber, den Houzeou aus dem obengenannten Versuche zieht, ist nicht unbedingt gültig. Jodkalium ist nach ihm ein Salz, das sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt; dasselbe ist aber eine ziemlich unbeständige Verbindung. Wenn auch das Salz noch so rein und jodsäurefrei ist, so wird doch immer die gut verschlossene Flasche, worin die Krystalle (ohne Einwirkung des Lichts) aufbewahrt werden, nach einiger Zeit beim Oeffnen deutlich einen Jodgeruch wahrnehmen lassen, und das Salz reagirt alsdann in Lösung schwach alkalisch. Schneller noch geschieht diess, wenn die Luft freier einwirken kann. Eine Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium färbt sich in 24 Stunden blassgelb, wenn sie in einem mit Papier bedeckten Becherglase steht. In diesem Falle wird wohl die Kohlensäure nicht ohne Bedeutung sein. (Payen.)

Die Alkalescenz des Jodkaliums berechtigt also noch nicht zu dem Schlusse, dass die Zersetzung durch Ozon Statt fand. Und wenn diess auch wäre, so würde dennoch Houzeau's Methode nicht brauchbar sein. Denn, gesetzt den Fall, dass die Zersetzung von Ozon herrührt, so entsteht Kali und Jod. Wo bleibt nun das freiwerdende Jod im papier tournesol-vineux mi-joduré? Nach Houzeau verdampft es, ohne auf die Färbung des Papiers einzuwirken. Ein Theil zwar wird allerdings verdampfen, jedoch nicht Alles. Ein schwachrothes Lakmuspapier, nach Houzeau mit Jodkalium getränkt, zeigte, nachdem es einige Zeit (4—24 Stunden) der freien Luft ausgesetzt war, keine blaue, sondern eine braune Farbe, und enthielt also noch unverflüchtigtes freies Jod.

Auch salpetrige Säure macht in dem Houzeau'schen Papiere Jod frei.

Endlich noch: im Houzeau'schen Papiere entsteht Kali und Jod. Aber diese sind nicht ohne wechselseitige Einwir-

kung. Das Phänomen also, das Ozon anzeigen sollte, wird selbst wieder zum Theil zerstört.

Ueberhaupt ist jede Methode, die das atmosphärische Ozon mit Jodkalium bestimmt, verwerflich zu nennen, so lange sie nicht die leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes, unter Umständen wie sie in der Atmosphäre vorkommen, in Betracht zieht.

Wie steht es nun mit den zwei besten Reagentien auf Ozon? Lassen diese sich für atmosphärische Ozonometrie verwenden?

Das schwefelsaure Manganoxydul ist nicht empfindlich genug. Papiere mit einer 20procentigen Lösung getränkt, zeigten erst nach 72—90 Stunden an der Luft eine merklich braune Färbung.

Das Thalliumoxydul ist empfindlicher. Zwar ist es für quantitative Ozonometrie ebensowenig brauchbar, wie die übrigen Reagentien; einmal weil salpetrige Säure das Oxyd reducirt, anderen Theils weil das Oxydul an der Luft Kohlensäure anzieht, und dadurch weniger empfindlich wird. Aus meinen damit angestellten Versuchen lässt sich jedoch Einiges schliessen, wesshalb ich sie hier kurz mittheile.

Mit einer Thalliumoxydullösung, die in 10 C.C. 0,508 Grm. Tl_2O enthielt (bestimmt als Jodthallium), tränkte ich schwedisches Filtrirpapier. Ein bekanntes Volum der Lösung ward auf eine flache Schale gegossen, hierdurch gemessene Papierstreifen gezogen und das rückständige Volum bestimmt. Der Tl_2O-gehalt des Papiers liess sich auf diese Weise annähernd berechnen und zwar enthielt jeder □Cm. ungefähr 0,001 Grm. Tl_2O. Die Papierstreifen wurden schnell getrocknet und in Streifen von $^1/_2$ Cm. Breite und 3 Cm. Länge der Luft ausgesetzt.

Ich beobachtete im Juli und August 1866 auf der Insel Texel. Das Papier ward, vor Regen geschützt, doch übrigens ganz an der freien Luft, $1^1/_2$ Meter über der Erde befestigt, und zwar nicht auf freiem Felde, sondern in einem am Rande des Dorfes gelegenen Garten.

Um nun einigermaassen den Grad der Färbung bestim-

men zu können, fertigte ich mir auf folgende Weise eine (ziemlich rohe) Scale: Zwölf Streifen wurden aufgehängt, und jede Stunde beobachtet. Nach einiger Zeit waren sie sehr schwach gelblich gefärbt. Einer ward nun abgenommen und als No. 1 aufbewahrt, statt dessen ward ein frischer Streifen *a* aufgehängt. Wenn nun nach einiger Zeit dieser Streifen *a* dieselbe Nüance hatte als No. 1, so waren die anderen 11 eine Nüance dunkler gefärbt; einer von diesen 11 ward dann abgenommen und als No. 2 aufbewahrt, auch statt seiner ein frischer Streifen *b* aufgehängt. Wieder nach einiger Zeit hatte *b* eine Färbung = No. 1, *a* = No. 2, und die übrigen 10 wieder eine Nüance dunkler. Von diesen 10 ward dann einer als No. 3 aufbewahrt, und so weiter bis ich eine Scale hatte von 12 Nummern. Vorausgesetzt dass die Intensität der Farbe proportional wäre der Quantität des oxydirenden Körpers, und dass die Nüance No. 1 herrührte von einer Quantität x, so hatte ich für No. 2 2 x, für No. 3 3 x u. s. w. — Obgleich nun die Construction dieser Scale sehr unvollkommen war, so erlaubte sie mir doch für die Intensität der Farbe einigermaassen einen numerischen Ausdruck.

In der ersten Zeit wurden die Streifen jeden Morgen und Abend um 8 Uhr frisch aufgehängt, allein da innerhalb 12 Stunden nur niedrige Scalennummern sich zeigten, blieben die Papiere nachher 24 Stunden der Atmosphäre ausgesetzt.

Folgende Tafel enthält die Beobachtungen während eines Monats. Herr van der Sterre, Director des Helder'schen meteorologischen Observatoriums*), war so freundlich, mir seine Beobachtungen mitzutheilen, so dass ich den Windesdruck dieser Tage und die Zahlen, die Herr van der Sterre mittelst des Schönbein'schen Ozonometers erhielt, hierbei aufzeichnen konnte. Zugleich verglich ich noch andere meteorologische Factoren, Barometerstand, Lufttemperatur, Richtung des Windes, relative Feuchtigkeit, Regenmenge und Luftelektricität. Sie zeigten jedoch keinerlei Beziehung zu meinen Scalennummern, überdiess war auch die Beobachtungsreihe viel zu kurz.

*) 1½ Stunden entfernt von der Stelle, wo ich beobachtete.

	Windesdruck	Schönbein'sches Papier		Tl_2O-Papier	
		Nacht	Tag	Nacht	Tag
Juli					
24/25	4,53	5	6	1	3
25/26	7,50	5	7	1	4
26/27	1,57	6	9	0	2
27/28	0,17	4	5	0	½
28/29	0,97	4	4	½	2½
29/30	3,17	5	8	0	2
30/31	13,63	7	5	1½	3½
August					
31/1	1,38	6	5	0	1½
1/2	2,52	4	6	4	
2/3	5,43	5	7	2	
3/4	16,07	7	7	5½	
4/5	24,00	6	7	5½	
5/6	13,58	5	6	5½	
6/7	21,92	6	9	6	
7/8	26,75	8	7	6	
8/9	13,33	4	6	5½	
9/10	7,55	5	5	4	
10/11	3,67	6	4	2	
11/12	4,25	5	8	3½	
12/13	1,52	7	5	1½	
13/14	1,73	6	7	1	
14/15	2,50	5	9	1	
15/16	3,40	6	6	2½	
16/17	17,13	7	7	5½	
17/18	24,67	6	6	6½	
18/19	1,45	5	7	5	
19/20	2,77	0	7	4½	
20/21	0,40	7	10	0	
21/22	0,25	10	7	½	
22/23	0,50	9	9	0	
23/24	0,42	8	8	0	
24/25	0,63	7	8	1½	

Was lehren nun diese Zahlen?

1) *Thalliumoxydulpapier bräunt sich an der Luft.*

Ozon ist ein Körper der die braune Farbe hervorruft; salpetrige Säure macht sie wieder verschwinden. Die Farbe kann also das Resultat sein der Differenz dieser beiden Substanzen. Hier prädominirte die Wirkung des Ozons.

2) *Am Tage bräunt sich das Papier stärker als des Nachts.*

Da während 12 Stunden keine intensive Färbung auftritt, exponirte ich einen Streifen während 48 Tagesstunden, und einen anderen 48 Nachtstunden. Diess ergab Folgendes:

	1—4. Aug.	9—12. Aug.	14—17. Aug.	18—21. Aug.
48 Tagesstunden	11½	8	10	7
48 Nachtstunden	5	3½	5½	3

Diese schwächere Färbung während der Nacht kann nun herrühren von:

a) Abnahme des Ozons;

b) Zunahme der salpetrigen Säure;

c) Beiden Ursachen zugleich.

Das Schönbein'sche Papier, das von Ozon und salpetriger Säure gebläuet wird, zeigt keine höheren Nummern für die Nacht, auch nicht viel niedrigere; diess würde also die erste und zweite Möglichkeit unwahrscheinlich machen. Etwas entscheidendes lässt sich jedoch hieraus nicht schliessen.

3) *Die Bräunung ist intensiver, je nachdem der Windesdruck grösser ist.*

Diess lässt sich leicht daraus erklären, dass bei stärkerem Winde ein grösseres Luftquantum auf das Papier wirkt. In einem Zimmer bleibt das Tl_2O-papier immer farblos, wie lange es auch hängt. Ebenfalls in einer oben offenen, unten verschlossenen Glasröhre. (Die Röhre war 20 Cm. lang, 3 Cm. im Durchmesser; das Papier war 5 Cm. hoch über den Boden befestigt.)

Beim Schönbein'schen Papiere nimmt die Intensität der Färbung nicht zu mit der Kraft des Windes. Rührt diess vielleicht daher, dass in stärker bewegter Luft eine stärkere Verflüchtigung des Jods stattfindet?

4) *Die Färbung des Thalliumpapiers hält nicht gleichen Schritt mit der des Schönbein'schen Papiers.*

Z. B. vom 20—25. Aug. giebt das erste in 24 Stunden die Nummern: 0, ½, 0, 0, 1½; das zweite in 24 Stunden: 17, 17, 18, 16, 15.

(Vielleicht eine starke Zunahme der salpetrigen Säure, die das Tl_2O-papier entfärbt, das andere färbt?)

Wenn man annehmen dürfte, die Bläuung des Schönbein'schen Papiers sei das Resultat der Einwirkung nur allein von Ozon und salpetriger Säure im gleichen Sinne und gebe daher $x + y$; und die Bräunung des Thalliumpapiers sei das Resultat der Einwirkung nur dieser beiden Substanzen im entgegengesetzten Sinne und gebe daher $x - y$, so liesse sich eine Methode finden, die durch Combination dieser beiden Reagentien x und y bestimmte. Natürlich müsste man vorher eine für beide Papiere gleich graduirte Scale fertigen, um die Grössen $x + y$ und $x - y$ auf dieselbe Einheit beziehen zu können. Weil jedoch die genannte Annahme noch keine streng berechtigte ist, würde eine solche Methode noch nicht anwendbar sein.

Das einzige, was durch diese wenigen Beobachtungen meines Erachtens erwiesen ist, ist Folgendes:

Wenn in der Atmosphäre keine andere Substanz vorkommt, die Tl_2O oxydirt (und bisher ist keine solche nachgewiesen), so war auf der Insel Texel im Sommer 1866 *die Atmosphäre ozonhaltig.*

Für alle anderen Schlüsse ist die Beobachtungsreihe zu kurz.

Hin und wieder ist die Behauptung aufgestellt worden, der von den Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff sei ozonhaltig. Wäre dem so, so müsste ein Thalliumpapier, zwischen den Blättern einer üppig wachsenden Pflanze aufgehängt, sich stärker bräunen, als eins in freier Luft. Diess war aber nicht der Fall:

In freier Luft	4	3½	2½	4½	4	3½
Zwischen dicht beblätterten Bohnenpflanzen . . .	2	2	1	2	2	1½
Zwischen dicht beblätterten Georginen	2	1½	1	2	1½	1½
In der obengenannten Glasröhre	0	0	0	0	0	0

Das zwischen den Blättern hängende Papier zeigt sogar niedrigere Nummern, wahrscheinlich weil es dem Winde weniger ausgesetzt war. Die von Anderen erhaltenen entgegengesetzten Resultate könnten wohl in einzelnen Fällen

daher rühren, dass man mit Gewächsen experimentirte, welche ätherische Oele producirten, deren Dämpfe das Jodkaliumkleisterpapier stark färben.

In der Stadt Groningen habe ich, wo und wann ich auch die Papiere exponirte, niemals Bräunung des Thalliumoxyduls beobachtet. Wohl wird daselbst das Schönbein'sche Papier gebläut.

Eine zuverlässige Methode der atmosphärischen Ozonometrie ist demzufolge noch nicht gefunden, ein Schluss, der sich wohl Jedem, der sich mit Ozonometrie beschäftigt hat, schon aufgedrängt haben mag.

XXVII.

Ueber basische Kupfersulfate.

Von

Franz Reindel.

Wenn man das blassblaue Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd mit heissem Wasser behandelt, oder wenn man eine Lösung von Kupfervitriol längere Zeit kocht unter Zusatz von einfach schwefelsaurem Kali, so scheidet sich ein basisches Doppelsalz ab, welches nach der Angabe in Gmelin's Handbuch der Chemie (5. Aufl. III, 432) die Zusammensetzung haben soll:

$$KO,4CuO,4SO_3 . 4Aq.$$

Es ist am betreffenden Orte bemerkt, dass andere Bestimmungen auch andere Resultate ergaben, und daraus wird der Schluss gezogen, dass der Körper ein Gemenge mehrerer basischer Salze sei. Diese Folgerung ist völlig unzulässig, und zwar einfach aus dem Grunde, weil eine genaue quantitative Analyse des basischen Kaliumkupfersulfats so lange zu den Unmöglichkeiten gehört, als man nicht ein Waschmittel findet, welches dasselbe in keiner Weise alterirt, und nebenbei doch CuO,SO_3 und KO,SO_3 zu beseitigen erlaubt. Obige Formel hat also nicht den mindesten Werth.

Brunner giebt an, dass durch fortgesetzte Behandlung mit heissem Wasser ein basisches (kaliumfreies) Kupfersulfat zurückbleibe. Ich überzeugte mich von der Richtigkeit dieser Angabe, und fand dabei, dass das erhaltene Salz so sehr dem von mir beschriebenen $7CuO.2SO_3.7HO$ ähnlich sah, dass ich mich veranlasst sah, mir von der Identität Gewissheit zu verschaffen. Zu diesem Zwecke genügte es, das Verhalten bei 250° zu constatiren. 0,242 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben bei 250° einen Wasserverlust von 0,0094 (statt 0,01) und verwandelten sich dabei in die grüne Verbindung:

$$7CuO.2SO_3.5HO\ (=2CuO,SO_3.5CuO,HO).$$

Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, dass Berzelius wahrscheinlich auch ein Salz $7CuO,SO_3$ erhielt; er sagt nämlich, dass er durch Fällung von CuO,SO_3 (im Ueberschuss) mit Kali *in der Kälte* einen Körper bekam, der auf 1 Aeq. Schwefelsäure mehr als 3, aber weniger als 4 Aeq. Kupferoxyd enthielt.

Durch Einwirkung von *Ammoniak* auf siedende überschüssige Kupfervitriollösung wird nach vollständigem Auswaschen ein basisches Sulfat von ziemlich schön blaugrüner Farbe erhalten. Dasselbe kann bis 270° erhitzt werden, ohne die mindeste Veränderung zu erleiden. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein; das entwickelte Wasser reagirt sauer, und aus dem Rückstand lässt sich jetzt CuO,SO_3 ausziehen. Durch mehrstündiges Glühen mit einer Gaslampe von 3 Brennern konnte kein schwefelsäurefreies Product erhalten werden. Die Analyse ergab:

CuO:	66,55	und 66,72	im Mittel 66,63
SO_3:	21,56	„ 21,77	„ „ 21,67

Daraus ergiebt sich die Formel: $6CuO.2SO_3.5HO$, denn

Kupferoxyd . .	$\frac{66,63}{39,7} = 1,66$	$3:1:2\frac{1}{2}$.
Schwefelsäure . .	$\frac{21,67}{40} = 0,54$	
Wasser	$\frac{11,7}{9} = 1,30$	

Das blassblaugrüne Sulfat, welches aus vorherrschendem schwefelsauren Kupferoxyd in siedender Lösung und *kohlen-*

saurem Natron erhalten wird, und das beim Erhitzen bis 270° ebenfalls constant bleibt, lieferte bei der quantitativen Prüfung folgende Ergebnisse:

$$\begin{array}{llll} CuO: & 66{,}23 \text{ und } 66{,}45 & \text{im Mittel} & 66{,}34 \\ SO_3: & 23{,}36 \;\;„\;\; 23{,}50 & „\;\;„ & 23{,}43 \end{array}$$

woraus die Formel $3CuO.SO_3.2HO$ resultirt, denn:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Kupferoxyd} \;.\;.\; & \frac{66{,}34}{39{,}7} = 1{,}64 \\ \text{Schwefelsäure} \;.\;.\; & \frac{23{,}43}{40} = 0{,}58 \\ \text{Wasser} \;.\;.\;.\;.\; & \frac{10{,}23}{9} = 1{,}14 \end{array}\right\} 3:1:2.$$

Die gleiche Zusammensetzung hat höchst wahrscheinlich jenes basische Sulfat, welches durch andauerndes Kochen von *Zinkweiss* mit überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd dargestellt werden kann. Dadurch, dass von Zeit zu Zeit der abgeschiedene Körper mit dem noch ungelösten Zinkoxyd fein zerrieben und das Kochen mehrere Tage fortgesetzt wurde, konnte ein Product erhalten werden, das zwar nicht von Zink frei war, aber doch nur wenig von diesem Metalle enthielt. Das nicht chemisch reine Erzeugniss ergab 22,8 SO_3 und 65,8 CuO. So viel ist jedenfalls sicher, dass bei genügender Ausdauer (wie auch Brunner schon angiebt) der Niederschlag vollkommen zinkfrei gewonnen wird.

Die bis jetzt von mir dargestellten basischen Sulfate haben also folgende Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{l} 7CuO.2SO_3.7HO = \left.\begin{array}{l}7CuO\\5HO\end{array}\right\} 2SO_3.2HO\,^{*)} \\ 7CuO.2SO_3.5HO = \left.\begin{array}{l}7CuO\\5HO\end{array}\right\} 2SO_3 \end{array}\right\} \text{durch KO}$$

$$6CuO.2SO_3.5HO = \left.\begin{array}{l}6CuO\\5HO\end{array}\right\} 2SO_3 \qquad „\;\; NH_3$$

$$3CuO.SO_3.2HO = \left.\begin{array}{l}6CuO\\4HO\end{array}\right\} 2SO_3 \qquad „\;\; \left\{\begin{array}{l}ZnO \text{ und}\\NaO,CO_2\end{array}\right.$$

Diese basischen Verbindungen haben bei ungleichen Schwefelsäure- und Wasserquantitäten beinahe denselben

*) Diese 2HO können bei 250° ausgetrieben werden.

Procentgehalt an Kupferoxyd; je kräftiger das Agens war, welches auf den Kupfervitriol einwirkte, desto mehr Schwefelsäure wurde diesem entzogen.

XXVIII.

Ueber Blausäureentwickelung mit Kaliumferrocyanür und Schwefelsäure.

Von

Franz Reindel.

Als ich nach dem von Schafarik*) angegebenen Verfahren Ferridcyanwasserstoffsäure darstellte, war ich einigermaassen überrascht, ein Product zu erhalten, welches nach seiner Zerstörung mit chemisch reinem Natronsalpeter eine so bedeutende Menge von $KCl,PtCl_2$ ergab, dass dessen Bildung *unmöglich* nur von dem mechanisch anhängenden Chlorkalium oder dem Kaliumferrocyanid veranlasst sein konnte. Lange Zeit war ich nicht im Stande, mir über diese Erscheinung Aufklärung zu verschaffen; endlich kam ich auf die Vermuthung, es möchte die Zersetzung zwischen K_3Cfy und Salzsäure nicht nach der Gleichung:

$$K_3Cfy + 3HCl = H_3Cfy + 3KCl,$$

sondern nach der folgenden:

$$K_3Cfy + 2HCl = \left.\begin{matrix} H_2 \\ K \end{matrix}\right\} Cfy + 2KCl$$

stattgefunden haben, und demnach ein Körper entstanden sein, welcher nicht als H_3Cfy, sondern als Kaliumdihydroferrocyanid anzusehen ist. Durch Krankheit verhindert, sogleich analytische Belege für diese Annahme beizubringen, würde ich überhaupt Anstand genommen haben, das Vorstehende zu veröffentlichen, wenn nicht die Bildung der Blausäure bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf K_4Cfy so höchst einfach erklärt werden könnte, sobald man von der Voraussetzung ausgeht, dass Cfy auch solche Verbindungen bildet, in welchen H und irgend ein Metall R *zugleich* enthalten sind.

---

*) Jahresbericht 1863, 308; Chem. Centralbl. 1863, 592.

Carius und Reimann sind meines Wissens bis jetzt die einzigen Chemiker, welche den gleichen Gedanken in der Formel $Fe_2Cy_6\left\{\begin{matrix}Fe_2\\H_2\end{matrix}\right.$ zum Ausdruck brachten.

Als feststehende Thatsache kann nach den Untersuchungen von Wittstein, Aschoff u. a. hingestellt werden, dass bei der Behandlung von Kaliumferrocyanür mit Schwefelsäure neben der Blausäure $\left.\begin{matrix}K_3\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ als Endproduct auftritt. Dessen Entstehungsweise ergiebt sich leicht und ungezwungen aus den zwei Gleichungen:

1) $K_4Cfy + 3HO,SO_3 = \left.\begin{matrix}K\\H_3\end{matrix}\right\}Cfy + 3KO,SO_3$;

2) $2\left(\left.\begin{matrix}K\\H_3\end{matrix}\right\}Cfy\right) = \left.\begin{matrix}K_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy + 6HCy.$

Wittstein*) war, indem er annimmt, dass $4K_2FeCy_3$ und $6HO,SO_3$ sich zunächst zersetzen, entschieden auf dem richtigen Wege; dadurch aber, dass er nachher das aus H_2FeCy_3 neben HCy gebildete FeCy sich mit dem bisher in Reserve gestandenen vierten Theil des gelben Blutlaugensalzes sich verbinden lässt, beleidigte er die Affinität in einer sehr empfindlichen Weise. — Einen Beweis für die Richtigkeit der Gleichung 1 finde ich in dem Umstande, dass sowohl K_3Cfy als auch K_4Cfy bei vielen Umsetzungen 1 Aeq. Kalium zurückhalten, und eben desswegen glaube ich auch, dass die Ferrocyanwasserstoffsäure, welche durch Zerlegung des gelben Blutlaugensalzes mit Salzsäure resultirt, nicht immer H_4Cfy ist, sondern gar oft auch: $\left.\begin{matrix}K\\H_3\end{matrix}\right\}Cfy$. Im letzteren Falle wäre das, auch nicht im Entferntesten genügend erklärte Verhalten der sogenannten Ferrocyanwasserstoffsäure in der Siedhitze vollkommen begreiflich.

Es ist bekannt, dass K_4Cfy durch $3ZnO,SO_3$ völlig zersetzt wird, indem der Körper $\left.\begin{matrix}K\\Zn_3\end{matrix}\right\}Cfy$ entsteht; in der gleichen Weise kann in Kupferlösungen $\left.\begin{matrix}K_2\\Cu_2\end{matrix}\right\}Cfy$ oder $\left.\begin{matrix}K\\Cu_3\end{matrix}\right\}Cfy$

*) Jahresber. 1855, 438.

erzeugt werden. Alle diese Niederschläge sind vom Kalium nur dadurch und zwar schwierig zu befreien, dass man sie längere Zeit mit einem Ueberschuss der Zink- oder Kupfersalze behandelt. Galletti*) macht die Gleichung:

$$K_2Cfy + 2ZnO,\overline{S}r = Zn_2Cfy + 2KO,\overline{S}r$$

zur Basis einer volumetrischen Bestimmung des Zinks; er wird sich hoffentlich überzeugt haben, dass in *essigsauren* Flüssigkeiten *nur Zinkferrocyanür* entsteht.

Bezüglich des Verhaltens von Eisenoxydullösungen gegenüber dem gelben Blutlaugensalz machte ich schon vor längerer Zeit Versuche, deren Resultate mir jetzt erst klar sind. Aschoff**) stellt dafür die gar zu unwahrscheinliche Gleichung auf:

$$10FeO,SO_3 + 8FeCy_3K_2 = 6KCy + 18FeCy + 10KO,SO_3.$$

Ich habe gefunden, dass K_4Cfy durch ungefähr 3FeCl zerlegt wird; der wirkliche Vorgang ist daher wohl ausgedrückt durch:

$$3FeCl + K_4Cfy = 3KCl + \left.\begin{matrix}Fe_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy.$$

XXIX.

Chemische Untersuchung des Mineralwassers zu Neumarkt in der Oberpfalz.

Von

Prof. Dr. Buchner.

Das Mineralwasser des eine Viertelstunde von Neumarkt in der Oberpfalz entfernt liegenden altbekannten Wildbades ist seit mehr als vierzig Jahren kein Gegenstand genauer chemischer Beobachtung gewesen. A. Vogel hat es zuletzt im Jahre 1826 untersucht und das Resultat seiner Analyse in seiner Schrift: „Die Mineralquellen des Königreichs Bayern. München 1829.“ bekannt gemacht.

Einer Einladung, genanntes Wasser einer neuen chemischen Untersuchung zu unterwerfen, habe ich gern Folge

*) Jahresber. 1864, 710.

**) Jahresber. 1861, 338.

geleistet, weil, abgesehen von den jetzigen verbesserten chemisch-analytischen Methoden die sogenannte *Trinkquelle*, welche ich als die gehaltreichste von den dortigen Quellen erkannt habe und welche, lange verschüttet, erst in neuerer Zeit wieder besonders zur Trinkkur benutzbar gemacht wurde, bisher noch keiner genauen chemischen Untersuchung unterworfen worden war.

Es entspringen nämlich mehrere Heilquellen im Neumarkter Wildbade. Einige davon, fünf an der Zahl, vereinigen sich am Grunde der im Kurhause unter der Kapelle befindlichen gezimmerten Brunnstube. Eine andere Quelle, die sogenannte *Kapuzinerquelle*, entspringt in einem oberhalb des Bades, am Fusse des sogenannten Weinberges befindlichen Felsenkeller und wird ebenfalls in die Brunnstube des Kurhauses geleitet und mit den zuerst erwähnten Quellen zum Baden verwendet. Wieder eine andere Quelle, die *Waldquelle*, liegt in einem Wäldchen unweit dem Bade und wird nur zum Trinken benutzt, zu welchem Zwecke das Wasser aus einem zehn Fuss tiefen Brunnen, worin eigentlich zwei Quellen zusammenfliessen, gepumpt wird. Die gehaltreichste Quelle endlich, womit die nachstehende Analyse vorgenommen wurde und welche vorzugsweise zum Trinken benutzt wird oder richtiger, der Zusammenfluss von drei solchen Quellen in einem 15 Fuss tiefen, auch mit einem Pumpwerke versehenen Brunnen, befindet sich in einer neben dem Kurhause erbauten bedeckten Bahn.

Das Wasser der genannten verschiedenen Brunnen zeigt bei ungleichem Gehalte an darin aufgelösten Stoffen doch keine wesentliche qualitative Verschiedenheit. Es gehört zu jenen sonderbaren Wassern, welche Eisen und Schwefelwasserstoff zugleich enthalten. Kaum ist das ursprünglich klare und farblose, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Wasser geschöpft und der Luft ausgesetzt, so färbt es sich unter schwacher Trübung grünlich schwarz, was von der Bildung von Schwefeleisen herrührt. Der am Grunde der Brunnstube befindliche schwarze Schlamm entwickelt daher beim Uebergiessen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, erkennbar sowohl durch den Geruch als auch durch die schwarzbraune Fär-

bung eines über die Flüssigkeit gehaltenen mit Bleiauflösung befeuchteten Papiers. Bei längerem Stehen an der Luft verschwindet diese grünlich-schwarze Färbung des Wassers und die Wände des Gefässes bedecken sich mit einem bräunlichen ockerigen Absatze nebst zahlreichen Gasbläschen. Diess rührt daher, dass das gebildete Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Luft zu schwefelsaurem Eisenoxydul und dieses dann noch weiter zu basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt wird, welches sich nebst dem durch Oxydation des überschüssigen kohlensauren Eisenoxyduls entstehenden Eisenoxydhydrat nach und nach ausscheidet.

Ich bin überzeugt, dass auf dieser Art der Zersetzung zum Theil die schon oft beobachtete wohlthätige stärkende Wirkung des Neumarkter Mineralwassers auf den Darmkanal beruht, denn das getrunkene Wasser wird sicherlich im Darmkanal auf gleiche Weise und ebenso rasch, wenn nicht rascher zersetzt werden als ausserhalb desselben und das hierbei im Zustande feinster Zertheilung sich ausscheidende und wieder oxydirende amorphe Schwefeleisen und Eisenoxydhydrat werden, indem sie mit der Schleimhaut des Darmkanals in Berührung kommen, auf diese gelind adstringirend wirken.

Die Beobachtung der Schwärzung des Neumarkter Mineralwassers an der Luft ist schon längst gemacht worden, denn schon der dortige Stadtphysikus Dr. Conrad Rumel sagt in seiner 1598 auf Befehl eines löblichen Magistrates herausgegebenen und 1682 von dem Physikus Dr. Scheffler neu aufgelegten Beschreibung des neu erbauten mineralischen Bades der churfürstlichen Stadt Neuenmarkt in der Obern Pfalz, dass das Wasser den Sand, da wo es sich heraus begiebt, schwarz mache. Allein die richtige Erklärung dieser Erscheinung hat erst A. Vogel sen. gegeben; dieser Chemiker hat zuerst gefunden, dass der schwarze Niederschlag, welchen das Wasser nach kurzer Zeit absetzt, sich grösstentheils wie Schwefeleisen verhält; bei Erwähnung dieser Beobachtung in seiner oben erwähnten Schrift macht er darauf aufmerksam, dass ein freiwilliges Niederfallen von Schwefeleisen aus einigen Mineralwassern in Frankreich auch schon

von Longchamp, Henry und Vauquelin beobachtet worden sei.

Der soeben geschilderten Erscheinung will ich, um den wesentlichen Charakter des Neumarkter Mineralwassers vorläufig weiter zu kennzeichnen, sogleich hinzufügen, dass dasselbe ausser Eisen und Schwefelwasserstoff eine ziemlich grosse Menge schwefelsaurer Salze, namentlich schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Magnesia und schwefelsaure Alkalien, ferner verhältnissmässig viel kohlensauren Kalk nebst etwas kohlensaurer Magnesia, die beiden letzteren mit Hülfe freier Kohlensäure aufgelöst, enthält.

Das frisch geschöpfte Wasser von der Trinkquelle hatte im April 1866 eine Temperatur von nur + 6,4° R. oder + 8° C. Es schmeckt daher, an der Quelle getrunken, kühl, übrigens hepatisch, dann schwach bitterlich-salzig und zusammenziehend, eisenartig.

Das specifische Gewicht des Wassers von der Trinkquelle wurde als Mittel mehrerer bei einer Temperatur von + 14 bis 16° R. vorgenommener und sehr genau übereinstimmender Versuche = 1,0021 gefunden. Ein Liter dieses Wassers wiegt demnach bei mittlerer Temperatur 1002,1 Grm.

Das Wasser von der Waldquelle zeigte ein specifisches Gewicht von nur 1,00041, woraus sich schon ergiebt, dass dasselbe viel ärmer an fixen Stoffen ist als das Wasser von der Trinkquelle.

Eine Auflösung von Gerbsäure erzeugt im frisch geschöpften Wasser von der Trinkquelle schon im ersten Augenblick eine röthlich-violette Färbung und unmittelbar darauf eine geringe Trübung. Später setzt sich in der Flüssigkeit ein violett-rother flockiger Niederschlag zu Boden.

Das Wasser von der Waldquelle (auch Stahlquelle genannt) giebt mit Gerbsäure auch eine solche, aber weniger intensive Färbung, was beweist, dass dieses Wasser weniger Eisen aufgelöst enthält als dasjenige von der Trinkquelle.

Das Wasser von der Kapuzinerquelle wird durch Gerbsäure nur sehr schwach violett gefärbt.

Beim Schütteln perlt das Wasser, aber in der Ruhe ver-

schwinden die Perlen sogleich wieder. Beim Erwärmen bilden sich ziemlich viele, an der Wand des Gefässes adhärirende Gasbläschen von Kohlensäure.

Beim Eindampfen trübt sich das Wasser zuerst schwach bräunlich und scheidet Eisenoxydhydrat aus. Hierauf schlägt sich unter weiterer Entwickelung von Kohlensäure kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia nieder. Der Verdampfungsrückstand sieht bräunlich-weiss, krystallinisch aus. Beim Glühen schwärzt er sich vorübergehend wegen der Zerstörung einer darin befindlichen organischen humusartigen Substanz.

Die einzelnen Bestandtheile, welche bei der näheren Untersuchung sowohl des Mineralwassers als auch seines Verdampfungsrückstandes aufgefunden werden konnten, sind:

Basen:	*Säuren oder diese vertretende Elemente:*
Kali,	Schwefelwasserstoff,
Natron,	Chlor,
Lithion,	Schwefelsäure,
Ammoniak,	Salpetersäure,
Kalk,	Phosphorsäure,
Magnesia,	Kohlensäure, sowohl freie als auch
Thonerde,	chemisch gebundene,
Eisenoxydul,	Kieselsäure,
Manganoxydul,	

organische humusartige Substanz.

Es war mir daran gelegen, die Frage bestimmt beantworten zu können, ob das Eisen im Mineralwasser zu Neumarkt als schwefelsaures oder als kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst sei? Aus den geognostischen Verhältnissen der Neumarkter Gegend glaube ich schliessen zu müssen, dass das Eisen als schwefelsaures und nicht als kohlensaures Salz in das Wasser gelange. Es ist nicht meine Aufgabe, diese Verhältnisse hier näher zu schildern. Der frühere Gewehrfabrikdirector in Amberg, Herr Oberbergrath J. von Voit, hat dieselben klar beschrieben in der 1840 erschienenen vorzüglichen Badschrift: „Das Mineralbad zu Neumarkt in der Oberpfalz des Königreichs Bayern. Nürnberg, J. A. Stein'sche Buchhandlung" des Herrn Dr. J. Bapt. Schrauth, welcher sich überhaupt um Neumarkt und dessen Mineralbad sehr ver-

dient gemacht hat, und Hr. Gümbel hat in neuester Zeit die Neumarkter Gegend ebenfalls zum Gegenstand seiner genauen geognostischen Forschungen gemacht. Ich will zum Verständniss der Sache nur erwähnen, dass der Thalkessel, in welchem Neumarkt liegt, in die Liasformation eingesenkt ist und dass der Grund, worin die Bildung des Mineralwassers vor sich geht, aus mergeligem Kalkstein besteht, welcher ausser Bitumen und anderen organischen Ueberresten Schwefelkies in grosser Menge beigemengt enthält. Der in dieser Gegend so häufig sich findende, leicht verwitternde Schwefelkies muss als der Ausgangspunkt der Bildung nicht nur des in Nestern dort vorkommenden Gypses und anderer Mineralien, sondern auch der wesentlichen Bestandtheile des Mineralwassers angesehen werden. Indem er bei seiner Verwitterung in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt wird, gelangt das Eisen zunächst als dieses Salz in das hinzukommende Wasser, um dann weiter zersetzt zu werden und andere Zersetzungen zu bewirken.

Zu diesen Zersetzungen gehört besonders die Umwandlung des schwefelsauren Eisenoxyduls in kohlensaures Salz mittelst des im Wasser mit Hülfe freier Kohlensäure aufgelösten kohlensauren Kalks. Dass diese Umwandlung erfolgt und dass das Eisen im Neumarkter Mineralwasser als kohlensaures und nicht als schwefelsaures vorhanden ist, glaube ich durch folgende Wahrnehmungen auf das Bestimmteste beweisen zu können.

Setzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul der Luft aus, so bleibt die Flüssigkeit ziemlich lange klar und farblos; erst nach mehreren Stunden färbt sie sich schwach bräunlich und trübt sich unter Ausscheidung von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Eine Flüssigkeit, welche kohlensaures Eisenoxydul enthält, trübt sich hingegen an der Luft sehr rasch und scheidet gelbbraunes Eisenoxydhydrat aus.

Wird eine frisch bereitete Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Gerbsäurelösung vermischt und an die Luft gestellt, so ist anfangs gar keine Veränderung sichtbar; erst nach einigen Minuten kommt eine schwache röthlich-violette

Färbung zum Vorschein, deren Intensität nach und nach in dem Maasse zunimmt, als die höhere Oxydation der Eisenlösung fortschreitet. Wird aber zu einer Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul Gerbsäure gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit so zu sagen augenblicklich violett und die Färbung erreicht hier schon nach wenigen Sekunden eine grössere Intensität als diejenige der Auflösung des schwefelsauren Eisens nach mehreren Minuten.

Schwefelwasserstoff bringt in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in reinem Wasser keine Veränderung hervor, setzt man aber zu einer Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul Schwefelwasserstoff-Wasser, so färbt und trübt sich die der Luft ausgesetzte Flüssigkeit in kürzester Zeit grünschwarz unter Ausscheidung von Schwefeleisen.

Vermischt man eine reine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Brunnenwasser, welches doppeltkohlensauren Kalk aufgelöst enthält, oder löst man Eisenvitriol in solchem Wasser auf, so verhält sich die Flüssigkeit genau so wie eine Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul: sie trübt sich an der Luft ungemein rasch und scheidet einen ockerigen Niederschlag ab; mit Gerbsäure wird darin sogleich die violette Färbung erzeugt und auf Zusatz von Schwefelwasserstoff wird sie unter Bildung von Schwefeleisen schwarz gefärbt.

Aus diesen Reactionen muss also gefolgert werden, dass schwefelsaures Eisenoxydul, wenn es mit einem Wasser zusammenkommt, welches, wie das mit den meisten Quellwassern der Fall ist, doppelt-kohlensauren Kalk in genügender Menge enthält, nicht unzersetzt vom Wasser gelöst wird, dass schwefelsaures Eisenoxydul und kohlensaurer Kalk in wässerigen Lösungen nicht neben einander bestehen können, sondern sich in äquivalenter Menge in schwefelsauren Kalk und kohlensaures Eisenoxydul umsetzen, welches letztere mit Hülfe freier Kohlensäure, so lange die Luft abgeschlossen ist, gelöst bleibt.

Das Neumarkter Mineralwasser enthält, wie bereits erwähnt, eine ziemlich grosse Menge kohlensauren Kalks auf-

gelöst; es zeigt ferner ganz entschieden die Reactionen des kohlensauren Eisenoxyduls, das Eisen ist mithin als Carbonat darin vorhanden trotz der nicht besonders grossen Menge freier Kohlensäure, welche in diesem Wasser nicht mehr oder kaum mehr beträgt als zur Umwandlung der darin befindlichen Carbonate in lösliche Bicarbonate erforderlich ist.

Dass übrigens nicht aller im Wasser aufgelöste schwefelsaure Kalk nebst den übrigen Sulfaten erst im Wasser selbst durch die besprochene Umsetzung des schwefelsauren Eisens seine Entstehung findet, sondern grösstentheils auf solche Weise schon vorher gebildet in das Wasser gelangt, ergiebt sich aus der grossen Menge dieses und der anderen schwefelsauren Salze im Vergleiche zu der verhältnissmässig geringen Eisenmenge. Die Bildung der im Wasser aus dem Gesteine sich auflösenden schwefelsauren Magnesia ist sicherlich auf ähnliche Weise erfolgt wie diejenige des schwefelsauren Kalks, nämlich durch die zersetzende Einwirkung des verwitternden Schwefelkieses resp. des daraus entstandenen schwefelsauren Eisens auf die im dolomitischen Kalksteine enthaltene kohlensaure Bittererde.

Was die Bildung des im Neumarkter Mineralwasser vorhandenen Schwefelwasserstoffs betrifft, so unterliegt es kaum einem Zweifel, dass dieser aus dem schwefelsauren Kalke entsteht, denn es ist bekannt, dass dieses Salz im Wasser unter dem Einflusse darin befindlicher und in Verwesung begriffener organischer Stoffe (Humusstoffe) neben Bildung von Kohlensäure zu Schwefelcalcium reducirt und dass dieses durch die im Wasser gelöste Kohlensäure unter Entbindung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Wäre während der Bildung des Schwefelcalciums schon Eisen im Wasser gelöst vorhanden, so müsste dieses als Schwefeleisen ganz oder theilweise, je nach der Menge desselben, wieder ausgeschieden werden. Aber amorphes Schwefeleisen wird, wie ich mich überzeugt habe, von kohlensäurehaltigem Wasser seinerseits wieder zersetzt und in kohlensaures Eisenoxydul verwandelt. Trägt man frisch präcipitirtes und hinlänglich ausgewaschenes Schwefeleisen noch feucht in freie Kohlensäure enthaltendes

Wasser ein und schüttelt die Mischung in einem verschlossenen Gefässe nur kurze Zeit, so wird man in der filtrirten Flüssigkeit kohlensaures Eisenoxydul in mehr oder minder grosser Menge, je nach der Quantität der vorhandenen Kohlensäure, aufgelöst finden.

Aus der Thatsache, dass Schwefelcalcium oder Calciumsulfhydrat und ein Eisensalz nicht unzersetzt neben einander bestehen können, ergiebt sich schon, dass der im Neumarkter Mineralwasser enthaltene Schwefelwasserstoff nicht im gebundenen, sondern nur im freien Zustande vorhanden ist. Diess muss auch daraus geschlossen werden, dass man aus diesem Wasser allen Schwefelwasserstoff austreiben kann, wenn man hinlänglich lange Wasserstoffgas hindurch leitet, und dass Nitroprussidnatrium nicht die geringste blaue Färbung darin bewirkt.

Frühere Beobachtungen sprechen dafür, dass eisenhaltiges und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser am genannten Wildbade gesondert entstehen und sich erst in der Brunnstube oder im Brunnenschachte vereinigen. So sollen eine eisenhaltige Quelle von Süden und zwei schwefelhaltige von Nordost her aus den Seitenwänden der Brunnstube zum Vorschein kommen und sich in dieser mit zwei anderen, auf dem Grunde entspringenden eisenhaltigen vermischen.

Nach der im Vorhergehenden gemachten Beschreibung des Neumarkter Mineralwassers ist es kaum mehr nöthig zu erwähnen, dass, nachdem während des Eindampfens dieses Wassers Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia nebst geringen Mengen von Thonerde und Kieselsäure und Spuren von Mangan und Phosphorsäure unter Entwickelung von Kohlensäure niedergefallen sind, sich bei weiterem Verdampfen Kryställchen von Gyps und darauf schöne Prismen von Bittersalz ausscheiden, während die übrigen schwefelsauren Salze nebst einer sehr geringen Menge Chlornatriums und Spuren eines salpetersauren Salzes in der Mutterlauge bleiben, welche durch einen humusartigen Bestandtheil gelblich gefärbt ist. Letzterer wird auch von kochendem Weingeist aufgelöst.

Die quantitative Bestimmung der in diesem Mineralwasser in wägbarer Menge vorhandenen Stoffe wurde nach bekannten bewährten analytischen Methoden vorgenommen.

100 C.C. Wasser von der Trinkquelle hinterliessen beim Eindampfen als Mittel mehrerer Bestimmungen 0,2410 Grm. scharf ausgetrockneten und 0,2225 Grm. schwach geglühten Rückstandes.

100 C.C. Wasser von der Waldquelle gaben aber nur 0,040 Grm. ungeglühten und 0,039 Grm. schwach geglühten Rückstandes.

Die Menge des Schwefelwasserstoffs wurde mittelst einer wässerigen Jodlösung, die in einem Liter 1,27 Grm. (= 0,01 Mgrm.) Jod enthielt, bestimmt. Hierbei ergab sich, dass das Wasser von der Trinkquelle nahezu 22 Mal mehr Schwefelwasserstoff enthält als das Wasser von den Quellen in der Brunnstube und fast 26 Mal mehr als dasjenige von der Kapuzinerquelle. Am ärmsten an Schwefelwasserstoff ist das Wasser von der Waldquelle.

Die Quantität der im Wasser der Trinkquelle vorhandenen freien Kohlensäure wurde nach der bekannten vortrefflichen Methode von Pettenkofer's*) festgestellt, nur wurde das Mineralwasser wegen etwa vorhandener grösserer Kohlensäuremenge mit mehr Kalkwasser und wegen der ziemlich grossen Menge Magnesia mit etwas mehr Salmiaklösung vermischt, als von Pettenkofer für die Bestimmung der freien Kohlensäure im gewöhnlichen Trinkwasser nehmen lässt.

In 100 C.C. frischen Wassers wurde 0,0182 und in der gleichen Menge Wasser nach mehrwöchentlichem Stehen in einer verkorkten Flasche 0,0166 Grm., mithin für 1 Liter 0,182 und 0,166 Grm. freier Kohlensäure gefunden. Da nun die in einem Liter gefundene Menge der an Kalk, Magnesia und Eisenoxydul gebundenen Kohlensäure 0,16888 Grm. beträgt, so ergiebt sich, dass dieses Mineralwasser kaum mehr freie Kohlensäure enthält als nothwendig ist, um diese kohlensauren Salze als Bicarbonate aufgelöst zu halten.

*) Dies. Journ. 82, 32.

Die Menge der in diesem Wasser vorhandenen organischen Substanz konnte nur auf approximative Weise geschätzt werden. Ich nehme nämlich an, dass der gelind geglühte Verdampfungsrückstand des Wassers bestehe aus dem bei 180° C. ausgetrockneten Verdampfungsrückstande minus der Kohlensäure der kohlensauren Magnesia, dem Hydratwasser des im Rückstande befindlichen Eisenoxyds und der Thonerde, dem schwefelsauren Ammonoxyde, welches sich indessen schon während des Eindampfens in flüchtiges kohlensaures Ammon umsetzt, und der organischen Substanz. Die Menge der letzteren ergiebt sich mithin annähernd genau aus der Differenz zwischen der Menge des ungeglühten und derjenigen des geglühten Rückstandes, zu welcher man die Grössen der oben erwähnten Stoffe mit Ausnahme der noch zu suchenden für die organische Substanz addirt hat.

Zusammenstellung des Resultats der chemischen Analyse des Wassers von der Trinkquelle.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Menge der in 1 Liter (= 1002,1 Grm.) des Wassers von der Trinkquelle aufgefundenen wägbaren Stoffe in Grammen ausgedrückt.

Es wurden gefunden:

Schwefelwasserstoff	0,00500	Grm.
Chlor	0,00765	„
Schwefelsäure	1,11468	„
Kohlensäure, freie	0,18200	„
„ gebundene	0,16888	„
Kieselsäure	0,00118	„
Thonerde	0,00104	„
Eisenoxydul	0,00953	„
Kalk	0,54474	„
Magnesia	0,30190	„
Kali	0,01860	„
Natron	0,01496	„
Ammonoxyd	0,00175	„
Organische humusartige Substanz	0,15638	„

In unwägbarer oder nicht genau wägbarer Menge wurden gefunden:

Salpetersäure,
Phosphorsäure,
Manganoxydul,
Lithion *).

Folgende Tabelle giebt die in diesem Wasser enthaltenen Bestandtheile, die Basen und Säuren zu Salzen verbunden, sowie deren Menge sowohl in 1 Liter in Grammen als auch in 1 Pfunde zu 16 Unzen (= 7680 Granen) in Granen berechnet an. Bei der geringen Differenz zwischen dem specifischen Gewichte von reinem Wasser und demjenigen des untersuchten Mineralwassers kann man, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, die in 1 Liter enthaltene Menge der einzelnen Bestandtheile auch für 1000 Grm. Wasser gelten lassen.

Es sind enthalten:

A. *Gasförmige Bestandtheile:*

	In 1 Liter	In 1 Pfd. = 7680 Gran
Schwefelwasserstoff . .	0,00500 Grm.	0,03832 Gran
	= 3,38 C.C.	= 0,11 Cubikzoll
Freie Kohlensäure . .	0,18200 Grm.	1,39483 Gran
	= 95,03 C.C.	= 3,04 Cubikzoll **)

B. *Fixe Bestandtheile:*

a) In wägbarer Menge:

	In 1 Liter	In 1 Pfd. = 7680 Gran
Chlornatrium	0,01261 Grm.	0,09664 Gran
Schwefelsaures Natron	0,01896 „	0,14531 „
Schwefelsaures Kali	0,03439 „	0,26356 „
Schwefelsaures Ammonoxyd . .	0,00444 „	0,03403 „
Schwefelsaurer Kalk	0,88944 „	6,81658 „
Uebertrag	0,95984 Grm.	7,35612 Gran

*) Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass das zur quantitativen Bestimmung des Kalis hergestellte Kaliumplatinchlorid besonders auch auf Caesium und Rubidium mittelst der Spectralanalyse und dass der eisenhaltige Schlamm aus dem Brunnen auf Arsenik untersucht wurde. Aber es war nicht möglich, Spuren dieser Stoffe deutlich zu erkennen.

**) Die oben angegebenen Zahlen für das Volumen des Schwefelwasserstoff- und kohlensauren Gases sind berechnet für die Quellentemperatur (= + 8° C.) und 760^{mm} Barometerstand.

	In 1 Liter	In 1 Pfd. = 6780 Gran
Uebertrag	0,95984 Grm.	7,35612 Gran
Schwefelsaure Magnesia	0,84348 „	6,46435 „
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,01535 „	0,11764 „
Kohlensaurer Kalk	0,31875 „	2,44287 „
Kohlensaure Magnesia	0,04355 „	0,33376 „
Thonerde	0,00104 „	0,00797 „
Kieselsäure	0,00118 „	0,00904 „
Organische humusartige Substanz	0,15638 „	1,19848 „
Summe der wägbaren fixen Bestandtheile	2,33957 Grm.	17,93023 Gran

b) In unwägbarer oder nicht genau wägbarer Menge:

Schwefelsaures Lithion,
Salpetersaures Kali,
Phosphorsaurer Kalk,
Kohlensaures Manganoxydul.

Das untersuchte Mineralwasser muss demnach zu den schwefelwasserstoffhaltigen Eisenwassern mit schwefelsauren und kohlensauren Salzen, worunter die schwefelsaure Magnesia, der schwefelsaure und kohlensaure Kalk vorherrschen, gezählt werden. Die darin vorhandene Menge kohlensauren Eisenoxyduls, in einem Pfunde nicht viel über $^1/_{10}$ Gran betragend, ist zwar nicht so gross als in manchen anderen Eisenwassern, aber immerhin gross genug, um, wie die Erfahrung hinlänglich gelehrt hat, bei gehörigem Gebrauche des Wassers eine heilkräftige Wirkung in mehreren Krankheiten auszuüben.

Bei der grossen Flüchtigkeit der Mononitrophenylsäure war es mir nicht möglich analoge Löslichkeitsbestimmungen mit derselben vorzunehmen.

Die Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0,469 Grm. geschmolzener und im Exsiccator wohl getrockneter Säure gaben 0,671 Grm. CO_2 oder 0,183 Grm. C und 0,100 Grm. HO oder 0,011 Grm. H.

	Ber.	Gef.	Mittel von Laurent's Analysen
C_{12}	39,13 p.C.	39,19	39,19
H_4	2,18 „	2,36	2,30
N_2	15,21 „	—	17,76
O_{10}	43,48 „	—	42,75
	100,00 p.C.		100,00

Eine Stickstoffbestimmung wurde, da Kohlenstoff und Wasserstoff mit der berechneten Menge gut übereinstimmten, nicht vorgenommen.

Bei den nachstehenden Verbindungen wurde theils die Säure, theils die Base, theils der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. Da sich stets ein Aequivalent Säure mit einem Aequivalent Base verbindet und ferner eine directe Wasserbestimmung, ausser beim Silbersalz, durch Trocknen bei 100° ohne Verlust an Säure unmöglich ist, so berechnete ich bei dem Chinin-, Nickel- und Mangansalz das Wasser aus der Differenz.

15,916 Grm. der wässerigen Lösung in der Siedhitze hinterliessen 0,756 Grm. Binitrophenylsäure.

101,600 Grm. der Lösung bei 18° 0,515 Grm. trockener Säure.

91,393 Grm. der Lösung, welche 24 Stunden in Eis gestanden, gaben 0,013 Säure.

Bei dieser Gelegenheit will ich zugleich die von mir gefundenen sehr verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse des bi- und trinitrophenylsauren Kalis anführen:

	Binitrophenylsaures Kali lösen sich	Trinitrophenylsaures Kali
bei 0° in	58 Th.	440 Th. HO
„ 20° „	19 „	273 „ „

Binitrophenylsaures Silberoxyd,

$$AgO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O+HO,$$

wird erhalten durch Zersetzung von kohlensaurem Silberoxyd mit Binitrophenylsäure. Beim Umkrystallisiren zersetzt sich das Salz theilweise, es tritt freie Säure auf und die Lösung schwärzt sich in Folge von ausgeschiedenem metallischen Silber. Ist dem Salze freie Säure beigemengt, so trennt man diese durch partielles Auskrystallisiren. Zuerst scheidet sich die schwerer lösliche Binitrophenylsäure aus, darnach die Verbindung in kleinen mikroskopischen Nadeln, hierauf längere äusserst feine orangeroth gefärbte Nadeln, die jedoch wenig beständig sind, da sie sich auf dem Filter wieder in mikroskopische Nadeln metamorphosiren. In langen gelben glänzenden Nadeln wird das Salz erhalten durch Mischen verdünnter Lösungen von binitrophenylsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd und Verdunstenlassen. Die Krystalle schwärzen sich am Licht, sind in Wasser und Alkohol ziemlich schwer, nicht in Aether löslich, werden beim Erwärmen auf dem Platinblech roth und explodiren bei stärkerem Erhitzen sehr heftig. Bei 100° geht das Krystallwasser fort.

0,512 Grm. verloren bei 100° 0,018 Grm. Wasser und gaben 0,241 Grm. Chlorsilber. Diese entsprechen 0,194 Grm. oder 37,89 p.C. Silberoxyd. Mit diesen müssen sich 0,292 Grm. oder 37,03 p.C. Binitrophenylsäure verbunden haben. Da 0,018 Grm. Wasser 3,51 p.C. entsprechen, so ist das Verhältniss 1 : 1 : 1. Das Silbersalz enthält also ein Aequivalent Wasser.

Binitrophenylsaures Quecksilberoxyd

habe ich ebenfalls leicht durch Wechselzersetzung von binitrophenylsaurem Kali und Quecksilberchlorid in kleinen gelben glänzenden Nadeln erhalten. Das Salz ist ungemein schwer in Wasser löslich.

Binitrophenylsaures Eisenoxydul

wird leicht durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Eisenoxydul und binitrophenylsaurem Kali oder Ammoniak

in schönen grünen Farrenkraut ähnlichen Blättern von oft beträchtlicher Grösse erhalten. Das Salz ist ziemlich leicht in Wasser löslich. Die Analyse musste wegen der leichten Umwandlung des Oxyduls in Oxyd unterbleiben.

Binitrophenylsaures Nickeloxydul,

$$NiO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O+8HO.$$

Wird Binitrophenylsäure mit sehr fein zertheiltem Nickeloxydulhydrat (durch Kochen einer ammoniakalischen Lösung von Nickelchlorür mit vielem Wasser erhalten) zum Sieden erhitzt, so scheidet sich diese Verbindung in schönen grünen Nadeln aus, die sich jedoch beim öfteren Umkrystallisiren zersetzen.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 8 Aeq. Wasser.

0,744 Grm. gaben 0,099 Grm. oder 13,30 p.C. Nickeloxydul. Mit diesen haben sich 0,462 Grm. oder 62,09 p.C. Säure und 0,183 Grm. oder 24,56 p.C. Wasser verbunden.

Binitrophenylsaures Manganoxydul,

$$MnO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O+5HO,$$

bildet sich leicht durch Zersetzen von kohlensaurem Manganoxydul und Binitrophenylsäure. Es krystallisirt in langen rosafarbenen Nadeln, die ähnlich dem Barytsalz zu grossen Büscheln vereinigt sind und ist in Wasser sehr leicht löslich.

1,229 Grm. des Salzes in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft, mit etwas Aether übergossen (zur Vermeidung von Explosion), wieder mit etwas Schwefelsäure geglüht, gaben 0,362 Grm. schwefelsaures Manganoxydul. Diesen entsprechen 0,170 Grm. oder 13,83 p.C. Manganoxydul. Mit diesen haben sich 0,838 Grm. oder 68,18 p.C. Säure und 0,221 Grm. oder 17,98 p.C. Wasser verbunden.

Demnach krystallisirt das Salz mit 5 Aeq. Wasser.

Binitrophenylsaures Chinin,

$$C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O + 6HO.$$

Dieses Salz scheidet sich in orangefarbenen zu grossen Büscheln vereinigten langen Nadeln aus einer concentrirten siedend heissen alkoholischen Lösung von Binitrophenylsäure und Chinin ab. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, aus dem es sich in hellgelben dünnen blätterigen Massen ausscheidet, ganz unlöslich in Aether. Erhitzt, röthet es sich und brennt dann ruhig bei noch höherer Temperatur ab.

0,311 Grm. der aus Alkohol krystallisirten Verbindung gaben 0,420 Grm. Chiniumplatinchlorid *), diese entsprechen 0,184 Grm. oder 59,16 p.C. Chinin. Verbindet sich ein Aequivalent Binitrophenylsäure mit einem Aequivalent Chinin, so müssen in dem Salze 0,099 Grm. oder 31,83 p.C. Säure und 0,028 Grm. oder 9 p.C. Wasser enthalten sein. Daraus resultirt das Verhältniss 1 : 1 : 6.

Demnach enthält das Salz 6 Aeq. Wasser.

Binitrophenylsaures Aethyloxyd

(Dinitrophenetol. Dinitrosalithol),

$$C_4H_5O . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O,$$

stellte ich durch Wechselzersetzung des binitrophenylsauren Silberoxyds mit Jodäthyl dar. Das Silbersalz wird mit überschüssigem Jodäthyl übergossen, erwärmt, das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und aus dem Rückstand mit kochendem Alkohol der binitrophenylsaure Aether ausgezogen. Jodsilber bleibt zurück. Durch Waschen mit Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Aether in langen fast farblosen Nadeln. Diese schwärzen sich am Licht und lösen sich etwas in Wasser, Jodäthyl und Benzin.

*) Formel nach Liebig: $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2ClH + 2Cl_2Pt$.

Binitrophenylsaures Methyloxyd
(Dinitranisol. Cahours),

$$C_2H_3O.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O,$$

erhielt ich ganz analog dem vorhergehenden Verfahren, durch Wechselzersetzung des binitrophenylsauren Silberoxyds mit Jodmethyl in langen sehr feinen Nadeln mit schwachem Stich ins Gelbliche.

Binitrophenylsaures Amyloxyd,

$$C_{10}H_{11}O.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O,$$

Zur Darstellung dieses Aethers versetzte ich Jodamyl mit einem Ueberschusse von binitrophenylsaurem Silberoxyd. Nach Zusatz von Alkohol destillirte ich ab und fällte aus dem Destillat durch Wasser den entsprechenden Aether als schweres farbloses Oel.

Binitrophenylsauren Harnstoff

versuchte ich darzustellen durch Mischen erwärmter alkoholischer Lösungen der Säure und Harnstoff, erhielt jedoch nur undeutlich krystallisirte Massen. Trotz wiederholtem Umkrystallisiren gelang es nicht, ein reines Product zu erhalten. Die Analyse zeigte einen zu grossen Kohlenstoffgehalt, während die Wasserstoffbestimmung zu gering ausfiel.

Ich erhielt 37,99 p.C. Kohlenstoff und 2,6 p.C. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 35,78 p.C. Kohlenstoff und 2,9 p.C. Wasserstoff.

Binitrophenylsäure und Naphtalin,

$$C_{20}H_8.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O.$$

Diese Verbindung wird durch Zusammenbringen erwärmter alkoholischer Lösungen von Binitrophenylsäure und Naphtalin in schönen gelben Nadeln erhalten, oder auch sehr schön aus Lösungen der Säure und Naphthalin in Benzol. Die Verbindung ist in Aether löslich und krystallisirt aus siedend heissem Wasser in mikroskopischen farblosen Nadeln,

die sich beim längeren Kochen mit Wasser zersetzen, Naphthalin entweicht und das Wasser löst die Säure.

Bei der Analyse bestimmte ich die Binitrophenylsäure als Ammoniaksalz und verwandte dazu die aus erwärmter alkoholischer Lösung gewonnene Verbindung. Durch gelindes *) Digeriren von 1,500 Grm. der Krystalle mit verdünntem Ammoniak und langsamem Abdampfen der Flüssigkeit erhielt ich 0,962 Grm. binitrophenylsaures Ammoniak, während das Naphthalin entwich. Diese entsprechen 0,832 Grm. oder 55,47 p.C. Binitrophenylsäure.

Demnach wird als Formel für die Verbindung $C_{20}H_8 . C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right\}O$ zu schreiben sein.

	Ber.	Gef.
Naphthalin	42,24	—
Binitrophenylsäure . . .	57,76	55,47
	100,00	

XXXI.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure durch übermangansaures Kali.

Von

W. Kubel.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure nach Feldhaus **) leidet an dem Uebelstande, dass gegen Ende der Operation die Oxydation der salpetrigen Säure sehr langsam fortschreitet, die Chamäleonlösung daher nur ganz allmählich entfärbt wird, was zur Folge hat, dass man häufig glaubt, die Bestimmung beendet zu haben, während nach längerem Stehen eine nochmalige Entfärbung eintritt. Bei verdünnter Lösung von salpetrigsauren Salzen, welche geringe Mengen organischer Substanzen enthalten, wie z. B. manche Brunnenwässer, ist die Methode von Feldhaus gänzlich unbrauchbar, weil auch die organischen Substanzen bei der langen

*) Das binitrophenylsaure Ammoniak ist in höherer Temperatur mit den Wasserdämpfen flüchtig.

**) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1. Jahrg. S. 426.

Dauer der Bestimmung entfärbend auf die Chamäleonlösung wirken, die beendete Oxydation der salpetrigen Säure desshalb gar nicht mit Sicherheit festzustellen ist, worauf auch Feldhaus in seiner Abhandlung aufmerksam macht.

Um die Dauer der Bestimmung zu verkürzen und mit Sicherheit die beendete Oxydation der salpetrigen Säure bestimmen zu können, auch bei Vorhandensein solch geringer Mengen organischer Substanzen, wie sie in Brunnenwässern vorkommen, habe ich die Bestimmungsmethode mit Erfolg in folgender Weise abgeändert.

Die neutrale oder alkalische Lösung des salpetrigsauren Salzes wird mit Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass nach Oxydation der salpetrigen Säure jedenfalls noch ein Ueberschuss davon vorhanden ist, dann mit verdünnter Schwefelsäure die Lösung stark angesäuert, zu der noch roth gefärbten Flüssigkeit von einer der Chamäleonlösung entsprechend verdünnten Eisenoxydullösung 5 bis 10 bis 15 u. s. f. C.C. zugesetzt, bis Entfärbung eingetreten ist und schliesslich bis zur schwachen Röthung mit Chamäleon titrirt. Von der verbrauchten Menge der Chamäleonlösung ist die Menge abzurechnen, welche die zugesetzte Eisenoxydullösung zur Oxydation erfordert, aus dem Reste berechnet sich dann die Menge der vorhandenen salpetrigen Säure. Die Methode giebt bei concentrirten und verdünnten Lösungen von salpetrigsauren Salzen ausserordentlich scharfe Resultate und die Bestimmung ist so rasch beendet, dass geringe Mengen organischer Substanzen ohne wesentlichen Einfluss sind; die nach Zusatz der Eisenlösung durch zugefügte Chamäleonlösung eintretende erste stehenbleibende Röthung ist entscheidend, sind organische Substanzen vorhanden, so verschwindet dieselbe nach einiger Zeit wieder.

Sehr verdünnte Lösungen müssen beim Titriren eine Temperatur von etwa 18 bis 22° C. haben, bei niederer Temperatur wird die Wirkung des Chamäleons auf die frei gemachte salpetrige Säure verlangsamt.

Schon Saint-Gilles*), welcher zuerst die Bestimmung

*) Dies. Journ. 78, 473.

der salpetrigen Säure mit Chamäleon vorschlug, macht darauf aufmerksam, dass das Ende der Reaction nicht gut zu erkennen sei, wenn das Mangansalz tropfenweise zur salpetrigen Säure gebracht würde, weil die Entfärbung gegen die Grenze hin langsamer eintrete. Derselbe lässt daher die angesäuerte Lösung des salpetrigsauren Salzes mit einem Ueberschuss von Chamäleon versetzen, dann eine Eisenoxydullösung zufügen u. s. w. Wie man sieht, unterscheidet sich das Verfahren von Saint-Gilles von dem meinigen nur dadurch, dass ich die Chamäleonlösung zu der neutralen oder alkalischen Lösung des salpetrigsauren Salzes setze und dann erst ansäuere, wodurch jeder Verlust von salpetriger Säure vermieden wird, da die in Freiheit gesetzte Säure sogleich mit überschüssigem Chamäleon zusammentrifft.

In Fällen, wo man den Gehalt einer Lösung an salpetriger Säure auch nicht annähernd kennt, daher im Zweifel sein kann, wie viel Chamäleonlösung zuzusetzen ist, um nach dem Ansäuern und beendeter Oxydation der salpetrigen Säure noch einen grösseren Ueberschuss davon in der Flüssigkeit zu haben, kann es zweckmässig sein, die Bestimmung zuerst nach Saint-Gilles Methode, eine zweite nach oben vorgeschriebener zu machen.

I. Bestimmung der salpetrigen Säure in stark verdünnten Lösungen.

Die dazu verwandte Chamäleonlösung wurde mit einer Lösung von Eisenoxyduldoppelsalz gestellt, welche im Liter 2,476 Grm. des Salzes enthielt. 10 C.C. dieser Lösung (entsprechend 0,003537 Eisen) mit Wasser zu etwa 100 C.C. verdünnt, erforderten 8,8 — 8,9 — 9,0 — 8,7 — 8,8 C.C. der Chamäleonlösung bis zur Röthung; zu gleich starker Röthung von 100 C.C. angesäuertem reinen Wasser wurden verbraucht 0,3 — 0,4 — 0,4 C.C. Chamäleonlösung, 8,4 C.C. derselben entsprechen daher 10 C.C. der Eisenlösung oder 0,0012 Grm. salpetriger Säure, 1 C.C. = 0,000143 Grm. salpetriger Säure. Zur Prüfung wurden [1]) 0,117 Grm. Silbernitrit in warmem Wasser gelöst, durch Kochsalz zersetzt und die Lösung, ohne vom Chlorsilber abzufiltriren, zu 200 C.C. verdünnt.

10 C.C. dieser Lösung, welche 0,00144 Grm. salpetrige

Säure enthalten, wurden annähernd zu 100 C.C. verdünnt, etwa 12 C.C. Chamäleonlösung zugefügt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, 10 C.C. Eisenoxydullösung von obiger Concentration zugesetzt, wodurch Entfärbung eintrat und dann zu Ende titrirt.

Bei wiederholten Versuchen, bei denen die anfangs zugesetzte Menge Chamäleon zwischen 12 und 18 C.C. schwankte, wurden gebraucht 18,8 — 19,2 — 18,6 — 18,8 — 18,8 C.C. Chamäleonlösung bei einem Verbrauch von 10 C.C. Eisenlösung, es sind demnach verwandt zur Oxydation der salpetrigen Säure 18,8 — 8,8 = 10 C.C. Chamäleonlösung, denen 0,00143 Grm. salpetrige Säure entsprechen.

2) 0,132 Grm. Silbernitrit wurden wie oben angegeben zu 200 C.C. gelöst.

10 C.C. der Lösung zu 100 C.C. verdünnt, gebrauchten bei 10 C.C. Eisenlösung (bei 15° C.) 19,9 — 19,8 C.C. Chamäleonlösung, die verdünnte Lösung auf 22° C. erwärmt, 20,3 — 20,4 C.C. Dem Verbrauche von 19,9 C.C. Chamäleonlösung entsprechen (19,9 — 8,8 = 11,1 × 0,000143) 0,00158 Grm. salpetrige Säure, dem Verbrauche von 20,4 C.C. 0,00165 Grm., verlangt wurden 0,00162 Grm. salpetrige Säure.

Wurden 10 C.C. obiger Lösung zu 100 C.C. verdünnt und dann bis auf 10° C. abgekühlt, so zeigte sich unter sonst gleichen Verhältnissen die erste stehen bleibende Röthung bei einem Verbrauch von 18,7 — 18,8 — 19,0 C.C. Chamäleonlösung, dieselbe verschwand jedoch nach einiger Zeit wieder.

Bei obigen Versuchen wurde auch ein Brunnenwasser, welches 6,2 Theile organischer Substanz in 100,000 Theilen enthielt, zur Verdünnung der Nitritlösung verwandt, ohne Benachtheiligung des Resultats.

II. Bestimmung der salpetrigen Säure in concentrirteren Lösungen.

Von der benutzten Chamäleonlösung erforderten zur Oxydation 0,700 Grm. Eisenoxyduldoppelsalz 10,8 C.C., 1,400 Grm. Doppelsalz 21,5 C.C., 1 C.C. Chamäleonlösung entspricht daher 0,0093 Grm. Eisen und 0,00315 Grm. salpetriger Säure. 30 C.C. der gebrauchten Eisenoxydullösung (etwa 1,5 Grm.

Eisenvitriol mit Wasser und Schwefelsäure zu 100 C.C. gelöst) erforderten 12,5 C.C. Chamäleonlösung.

1) 0,300 Grm. Silbernitrit gelöst, durch Kochsalz zersetzt und die Lösung zu etwa 100 C.C. verdünnt, erforderten bei 30 C.C. Eisenlösung 35,9 C.C. Chamäleonlösung (etwa 30 C.C. derselben wurden vor dem Ansäuern zu der Nitritlösung gesetzt), es waren demnach 35,9 — 12,5 = 23,4 C.C. derselben zur Oxydation der salpetrigen Säure verwandt, denen 0,0737 Grm. salpetrige Säure entsprechen (statt 0,074 Grm.).

2) 0,354 Grm. Silbernitrit erhielten bei 15 C.C. Eisenlösung 34,0 C.C. Chamäleonlösung, zur Oxydation der salpetrigen Säure waren demnach verwandt 34,0 — 6,25 = 27,75 C.C. Chamäleonlösung, denen 0,0874 Grm. salpetrige Säure entsprechen (statt 0,0873 Grm.).

XXXII.

Ueber die Löslichkeit einiger Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser.

Von

Prof. Dr. **Rudolf Wagner.**

Bei Gelegenheit der Prüfung einiger in den letzten Jahren vorgeschlagenen Sodafabrikationsmethoden war es mir von Interesse, den Grad der Löslichkeit mehrerer Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser *unter Druck* zu erfahren. Die in dieser Richtung von mir (unter gütiger Mitwirkung des Directors der hiesigen Fabrik künstlicher Mineralwasser, Herrn Mohr, dem ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank abstatte) angestellten Versuche — die Literatur bietet, wenn man von Lassaigne's Arbeit *) absieht, nichts Brauchbares dar, selbst G. Bischof's Lehrbuch der physikalischen und chemischen Geologie enthält nichts — führten zu folgenden Resultaten.

1) *Kohlensaurer Baryt.* Chlorbaryum wurde in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Ammoniak in der Siedehitze ge-

*) Dies. Journ. **44**, 247.

fällt, der Niederschlag von kohlensaurem Baryt nach sorgfältigem Auswaschen in destillirtem Wasser suspendirt und diese Flüssigkeit unter einem Druck von mindestens sechs Atmosphären mit luftfreiem Kohlensäuregas gesättigt. Die mehrere Wochen lang in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrte Flüssigkeit, in der noch grosse Mengen von Barytcarbonat ungelöst sich befanden, wurde filtrirt und das Filtrat der Untersuchung unterworfen. Die klare Flüssigkeit trübt sich beim Erhitzen bis zum Sieden unter Kohlensäureabgabe und setzt bei längere Zeit fortgesetztem Sieden allen Baryt als krystallinisches Barytcarbonat (in Form von Witherit) ab. In der von diesem Krystallpulver abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich kein Baryt mehr nachweisen. Der krystallinische kohlensaure Baryt, wenn er durch Zersetzung des Bicarbonats sich ausscheidet, scheint daher in Wasser so gut wie unlöslich zu sein, während der durch Fällung erhaltene Niederschlag von Barytcarbonat nach den Versuchen von Fresenius*) in 14137 Th. kaltem und in 15431 Th. siedendem Wasser sich löst.

Aus der kohlensauren Lösung des kohlensauren Baryts schied sich beim freiwilligen Verdunsten an der Luft mit der Zeit ein weisser schwerer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Witherit und amorphem Barytcarbonat sich erwies. Ein Barytbicarbonat im festen Zustande liess sich nicht darstellen. Ob das von Boussingault erhaltene Barytsesquicarbonat von der Formel $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Ba_4 \\ 3CO \end{matrix}\right\} O_6$ (Rammelsberg'sche Bezeichnungsweise) wirklich existirt, wollen wir dahin gestellt sein lassen. Nach meinen Versuchen bildet sich, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Chlorbaryum mit Natronsesquicarbonat fällt, stets ein Niederschlag von Barytmonocarbonat, während Bicarbonat in Lösung bleibt. Auch beim langsamen Erhitzen einer verdünnten Lösung von Barytbicarbonat geht letztere Verbindung sofort in einfach kohlensaures Salz über. Die Annahme von Lassaigne, dass beim Auflösen von kohlensaurem Baryt in

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 59, 122.

kohlensäurehaltigem Wasser sechsfach kohlensaurer Baryt sich bilde, ist durch keinen Versuch gerechtfertigt.

Was die Löslichkeitsverhältnisse des kohlensauren Baryts in kohlensäurehaltigem Wasser betrifft, so zeigen die von früheren Beobachtern und Analytikern gefundenen Resultate keine Uebereinstimmung. Nach Lassaigne*) wird bei 10° C. 1 Th. Barytcarbonat von 588 Th. kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen, während nach den Versuchen von Binean**) 1267 Th. kohlensaures Wasser dazu gehören. Bei meinen Versuchen fand sich, dass 1 Th. kohlensauren Baryts unter einem Druck von 4—6 Atmosphären sich in 132,3 Th. kohlensäurehaltigem Wasser löst und dann auch bei gewöhnlichem Luftdrucke gelöst bleibt. Denn 100 C.C. der vom überschüssigen Barytcarbonat abfiltrirten Flüssigkeit ergaben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 0,874 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,739 Grm. oder 0,75 p.C. $BaCO_3$. 1 Liter der kohlensauren Barytlösung giebt beim Kochen 7,25 Grm. chemisch reines Barytcarbonat.

2) *Kohlensaures Kupfer.* Der in Kupfervitriollösung mit kohlensaurem Natron entstehende Niederschlag wurde, nach dem Auswaschen, mit Wasser und Kohlensäuregas unter denselben Bedingungen behandelt, wie oben die Barytflüssigkeit. Die Lösung erschien nach dem Filtriren grünlich und gab beim Erhitzen bis zum Sieden einen grünen amorphen Niederschlag von kohlensaurem Kupferhydroxyd. Das im Ueberschusse angewendete Kupfercarbonat war in krystallinisches schön grünes Malachitpulver übergegangen.

Zum Zwecke der Bestimmung des aufgenommenen Kupfercarbonats wurden 500 C.C. des Filtrats bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit lang im Kochen erhalten, dann mit so viel Salzsäure versetzt, um die ausgeschiedene Kupferverbindung wieder aufzulösen, die Lösung mit Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit normalem Natronhyposulfit (nach der Methode von de Haen***) gemessen, wobei jedoch die Stärkelösung weggelassen und die Beendigung der Probe

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 68, 253 und dies. Journ. 44, 248.

**) G. Bischof, Geologie, 2. Aufl. 1864. Bd. II, p. 135.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 237.

Digitized by Google

einfach durch die Entfärbung der Flüssigkeit erkannt wurde. Obige 500 C.C. Kupferlösung brauchten zum Farbloswerden 10 C.C. Hyposulfit, enthielten mithin 0,0633 Grm. Kupfer, 100 Grm. oder C.C. aber

0,01267 Grm. Cu oder
0,0215 „ $CuCO_3$.

1 Th. neutrales Kupfercarbonat braucht daher zur Lösung 4690 Th. kohlensaures Wasser. Lassaigne giebt an, dass das kohlensaure Kupferhydroxyd 3333 Th. Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, zur Lösung erfordere.

3) *Kohlensaures Zink.* Der gut ausgewaschene Niederschlag aus Zinkvitriol und kohlensaurem Natron wurde mit kohlensaurem Wasser, wie oben angegeben, behandelt. Das Filtrat trübt sich sofort und giebt beim Erhitzen einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Zinkhydroxyd. Beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit setzt sich ebenfalls eine amorphe Verbindung, kein Zinkspath, ab.

100 C.C. des Filtrats wurden bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht. Es verblieben 0,322 Grm. ZnO, entsprechend 0,528 Grm. $ZnCO_3$.

1 Theil neutrales Zinkcarbonat erfordert zur Lösung folglich 188 Th. kohlensaures Wasser. Lassaigne giebt 1428 Th. an.

4) *Kohlensaures Eisen.* Eine Lösung von (überschüssigem) Spatheisenstein in kohlensäurehaltigem Wasser war nach dem Filtriren farblos und wurde beim Erhitzen bis zum Kochen schwarz und fast undurchsichtig, einen schwarzen amorphen Niederschlag bildend.

100 C.C. Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht gaben 0,152 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,0725 p.C. $FeCO_3$.

1 Th. Eisencarbonat braucht zu seiner Lösung 1380 Th. kohlensaures Wasser.

5) *Kohlensaures Mangan.* Das Product der Behandlung von gefälltem Mangancarbonat mit Kohlensäure und Wasser gab ein Filtrat, welches erst durch längeres Kochen eine weissliche Trübung zeigte, die nach ruhigem Stehen in einen *höchst geringen*, amorphen Niederschlag überging. Nach

Lassaigne löst sich 1 Th. Mangancarbonat in 2500 Th. kohlensäurehaltigem Wasser, nach meinen Versuchen ist das Löslichkeitsverhältniss ein weit geringeres.

6) *Kohlensaures Blei.* Käufliches Bleiweiss, höchst fein zerrieben und mit kohlensaurem Wasser unter Druck monatelang digerirt, gab ein Filtrat, in welchem Schwefelwasserstoffwasser erst nach mehreren Tagen einen wahrnehmbaren Niederschlag von Bleisulfuret hervorrief. Basisches Bleicarbonat (aus essigsaurem Blei und kohlensaurem Natron gefällt und gut ausgewaschen) gab auf gleiche Weise behandelt in 500 C.C. des Filtrats 0,224 Grm. PbS, entsprechend 0,195 Grm. oder 0,039 p.C. Blei. Ein Liter solchen Wassers enthält mithin 0,39 Grm. Blei.

7) *Kohlensaure Magnesia.* Die Löslichkeitsverhältnisse des Magnesiacarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck sind noch wenig bekannt, obgleich auf der Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in solchem Wasser zu Bicarbonat mehrere interessante Reactionen beruhen, so z. B. die der von F. Findeisen*) zuerst vorgeschlagenen Bereitung von kohlensaurer Magnesia aus geglühten Dolomiten, ferner die des von W. Weldon**) empfohlenen Verfahrens der Fabrikation von Soda aus Chlornatrium. Findeisen's Methode der Darstellung von kohlensaurer Magnesia durch Zersetzen einer Lösung von Bicarbonat entweder durch Erhitzen derselben oder auch durch Digeriren mit gebrannter Magnesia ist ziemlich gleichbedeutend mit dem Patent von Pattinson, über welches A. W. Hofmann***) und E. Kopp†) Mittheilungen gemacht haben. Die chemische Reinheit des so erhaltenen Präparats und die aussergewöhnlich voluminöse Beschaffenheit desselben haben die Veranlassung gegeben, dass auch in Deutschland die kohlensaure Magnesia nach Pattinson-Findeisen's Verfahren dargestellt wird, so u. a. in der Fabrik chemischer Producte von Herrn Gottlieb Merkel in Nürnberg, der als Rohmaterial seiner Magnesiapräparate (die

*) Jahresber. der chem. Technologie, 1860, p. 255.

**) Jahresber. der chem. Technologie, 1866, p. 125.

***) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, p. 34.

†) Chem. News 1863, p. 125; Répert. de chimie appl. 1863, p. 432.

auf der heurigen Pariser Ausstellung auf dem Champ de Mars den ungetheilten Beifall der 44. Juryclasse fanden) Dolomite des fränkischen Jura anwendet. W. Weldon's Vorschläge der directen Darstellung von Soda aus Kochsalz beruhen auf der Löslichkeit des Magnesiacarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck und auf dem Umstande, dass eine Lösung von Magnesiabicarbonat mit Kochsalzlösung zusammengebracht, sich sofort umsetzt unter Bildung von sich abscheidendem Natronbicarbonat und gelöst bleibendem Chlormagnesium. Das durch Waschen mit kaltem Wasser von allem Chlormagnesium befreite Natronbicarbonat wird durch Erhitzen in Soda übergeführt, wobei die entweichende Kohlensäure von neuem zum Auflösen von Magnesia aus geglühten Dolomiten dient. Ueber die Ausführbarkeit dieses Verfahrens im Grossen behalte ich mir Mittheilungen an einer andern Stelle vor.

Was die Löslichkeitsverhältnisse der kohlensauren Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser betrifft, so erlaube ich mir einfach die Notizen mitzutheilen, welche ich der Güte des Herrn Gottl. Merkel in Nürnberg verdanke.

Bei einer Temperatur des Wassers von + 5° C. braucht 1 Th. kohlensaure Magnesia

bei	1	Atmosphäre	Kohlensäure-Druck	761	Theile	Wasser
„	2	„	„	744	„	„
„	3	„	„	134	„	„
„	4	„	„	110,7	„	„
„	5	„	„	110	„	„
„	6	„	„	76	„	„

zur Lösung. Es ergiebt sich aus vorstehender Tabelle, dass bei 3 und bei 6 Atmosphären Kohlensäuredruck eine ganz bedeutende Zunahme der Löslichkeit bemerkbar ist, während zwischen 4 und 5 Atmosphären fast gar kein Unterschied existirt. Herr G. Merkel hat ferner bei Versuchen im Kleinen wie beim Fabrikbetriebe gefunden, dass bei verschiedenen Temperaturen in proportionalem Verhältnisse der Absorptionsfähigkeit der Kohlensäure in Wasser, gleichgültig unter welchem Atmosphärendruck, die Löslichkeit der kohlensauren Magnesia zu- oder abnimmt.

XXXIII.

Elementarzusammensetzung der thierischen Fette.

Da die bisher zu Grunde gelegten Chevreul'schen Annahmen für die Zusammensetzung der Fette anerkanntermassen jetzt nicht mehr genügen, um bei Untersuchungen über Ernährung der Thiere etc. richtige Calcule zu machen, so haben E. Schulze und A. Reinicke eine Anzahl Bauschanalysen des Fettes verschiedener Thiere angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 142, 191).

Die Vff. untersuchten das Fett von mehreren Körperstellen auf Zusammensetzung und Schmelzpunkt und ermittelten, in welchem Verhältniss Wasser, Membran und Fett das Fettgewebe ausmacht. Zu diesem Zweck wurde letzteres, frei von Blut- und Fleischtheilen, frisch dem getödteten Thiere entnommen, getrocknet, zerschnitten, ausgeschmolzen, filtrirt, die rückständige Membran mit kochendem Aether erschöpft, das im Aether Gelöste mit dem anderen Fett vereint, bei 110° getrocknet und gewogen. Das dem mageren Fleisch eingelagerte Fett wurde nach dem Zerschneiden und Kochen mit Wasser mittelst Aether ausgezogen, und enthielt etwas Asche, während ersteres aschenfrei war.

Die zu analysirende Fettprobe wurde geschmolzen, durchgerührt und dann eine Probe geschöpft, in einem Glasschiffchen mit Kupferoxyd verschmolzen und in einem Strom Sauerstoff verbrannt.

Die Bestimmung des Schmelzpunkts geschah in der bekannten Weise in Capillarröhren und der Temperaturgrad, bei welchem völlige Durchsichtigkeit des Fettes eintrat, galt als Schmelzpunkt.

In Bezug auf die Detailangaben verweisen wir auf das Original. Das Resultat im Allgemeinen war folgendes.

Das *Hammelfett* besitzt den Schmelzpunkt 41 — 52,5°, der Erstarrungspunkt 24—43° und die mittlere Zusammensetzung

76,61 p.C. Kohlenstoff,
12,03 „ Wasserstoff,
11,36 „ Sauerstoff.

Das *Ochsenfett* hat Schmelzpunkt 41—50°, Erstarrungspunkt gewöhnlicher Zimmertemperatur — 36° und die Zusammensetzung

76,50 p.C. Kohlenstoff,
11,91 „ Wasserstoff,
11,59 „ Sauerstoff.

Das *Schweinefett* hat Schmelzpunkt 42,5—48°, Erstarrungspunkt gewöhnlicher Zimmertemperatur — 28° und die Zusammensetzung

76,54 p.C. Kohlenstoff,
11,94 „ Wasserstoff,
11,52 „ Sauerstoff.

Die mittlere Zusammensetzung der genannten 3 Fette ist etwa entsprechend der empirischen Formel $C_{106}H_{99}O_{12}$.

		Ber.
Kohlenstoff . . .	76,5	76,53
Wasserstoff . . .	12,0	11,91
Sauerstoff . . .	11,5	11,56

Die Differenzen zwischen der Zusammensetzung der von verschiedenen Körpertheilen entlehnten Fette sind sehr gering: etwa 0,5 p.C. C und 0,3 p.C. H, trotz alledem müssen, wie die beträchtlich abweichenden Schmelzpunkte zeigen, merkliche Unterschiede obwalten. Das Nierenfett ist im Allgemeinen das festeste, das von *Panniculus adip.* das leichtflüssigste.

Einfluss des Mästungszustandes konnte nicht mit Sicherheit wahrgenommen werden.

Der Wassergehalt des Fettgewebes steht in Abhängigkeit von dem Membrangehalt, mit welchem er steigt und fällt. Beim Hammel steht Wasser zu Membran = 5,8 : 1, beim Ochsen = 6,0 : 1, beim Schwein = 4,7 : 1. Das Gewebe des *Pannic. adip.* scheint stets reicher an Membran als die übrigen Gewebe.

Die Farbe der genannten Fette ist weiss bis gelblich.

Die Membranen bestehen aus einem in kochendem Wasser löslichen und einem unlöslichen Theile, ersterer liefert anscheinend Leim, ist also leimgebendes Gewebe, letzterer ist vielleicht elastisches Gewebe.

Im Anschluss an diese Untersuchungen haben die Vff. auch das Fett von Hund, Katze, Pferd und Mensch untersucht.

Das *Hundefett*, aus dem *Pannic. adip.* eines sehr fetten Hundes von 40° Schmelzpunkt und 26° Erstarrungspunkt hatte die Zusammensetzung

C	76,66
H	12,01
O	11,33

Das *Katzenfett*, von den Geweben und Därmen einer magern Katze extrahirt, schmolz bei 38°, erstarrte noch nicht bei Zimmertemperatur und hatte die Zusammensetzung

C	76,56
H	11,90
O	11,44

Kammfett vom Pferd, bei Zimmertemperatur fast ganz flüssig, hatte die Zusammensetzung

C	77,07
H	11,69
O	11,24

Menschenfett, a) von Nieren, gelblich, Schmelzpunkt 41°, im Zimmer weich; b) vom *Pannic. adip.* im Zimmer grösstentheils flüssig. Zusammensetzung

	a.	b.
C	76,44	76,80
H	11,94	11,94
O	11,62	11,26

Frisches *Butterfett*, frei von Caseïn, bei 110° getrocknet, schmolz bei 37° und bestand aus

C	75,63
H	11,87
O	12,50

XXXIV.

Synthese organischer Säuren mittels chloriger Säure.

Von

L. Carius.

(Auszug aus Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 129.)

Durch die Einwirkung der wässerigen chlorigen Säure auf Benzol hat der Vff. eine Säure dargestellt, welche er *Trichlorphenomalsäure* nennt, weil sie vorläufig ihrer Constitution nach als das Trichlorsubstitut einer der Aepfelsäure homologen Säure sich zu erkennen giebt.

Zuerst wurde die Trichlorphenomalsäure durch Schütteln der chlorigen Säure mit Benzol gewonnen, der Vf. hat aber nachher gefunden, dass ihre Darstellung zweckmässiger und ergiebiger ist, wenn man 12 Th. reines Schwefelsäurehydrat mit 6 Th. Wasser verdünnt, mit 0,7—0,8 Th. reinen Benzols tüchtig durchschüttelt, dazu successiv 1,5 Th. chlorsaures Kali in sehr kleinen Antheilen hinzufügt und so lange schüttelt, bis das Salz gelöst ist. Man verhüte Erhitzung über 30°! Nach mehreren Tagen erwärmt man das Gefäss auf 60—70°, worauf sich das abgeschiedene saure Kalisulfat wieder löst und beim Erkalten krystallisiren würde, wenn man nicht die Flüssigkeit mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnte. Schliesslich hebt man das aufschwimmende überschüssige Benzol ab, verdampft, zieht den braunen Rückstand mit Wasser aus, schüttelt letzteres mit Aether, und behandelt die wässerige unter dem Benzol gestandene Flüssigkeit ebenfalls mit Aether. Beide Aetherauszüge werden vom Aether befreit und im Vacuo verdampft, wobei aus einer zähen Masse Krystalle der neuen Säure anschiessen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird sie rein erhalten.

Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_7Cl_3O_5 = \left.\begin{matrix} C_6H_4Cl_3O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$

und ihre Bildung erklärt sich so

$$C_6H_6 + 3(HClO_2) = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O.$$

Sie bildet farblose monoklinische Blättchen oder aus Alkohol, Benzol oder Aether dicke Tafeln von 1,5 spec. Gew.

im geschmolzenen und wieder erstarrten Zustande, schmilzt bei 131—132° und giebt dabei Dämpfe von anscheinend unveränderter Säure aus. Vorsichtig erhitzt ist sie ohne Kohleabscheidung flüchtig, rasch erhitzt zersetzt sie sich bei 180°. In heissem Wasser löst sie sich leicht und färbt sich an der Luft röthlich, in Alkohol, Aether und Benzol ist sie auch leicht löslich. Die frische wässerige Lösung enthält keine Salzsäure, aber nach einiger Zeit findet man solche darin.

Ihre Salze, von denen das Blei- und Silbersalz weisse Niederschläge bilden, sind äusserst unbeständig und die anfangs neutrale Lösung derselben reagirt bald sauer und enthält Chlormetall. Barytwasser zersetzt die Lösung der Säure schnell und giebt eine neue Säure $C_6H_6O_6$, entsprechend der Gleichung

$$C_6H_7Cl_3O_5 + 6BaHO - 5H_2O = C_6H_3Ba_3O_6 + 3BaCl.$$

Durch Reductionsmittel (Zn, Sn und HCl oder HJ) geht die Säure entweder in die Verbindung $C_6H_{10}O_5$ oder bei heftiger Einwirkung in Bernsteinsäure über.

Durch Salpetersäure wird sie unter Bildung von Oxalsäure oxydirt, auch aus ammoniakalischem Silbernitrat scheidet sie Silber ab.

Bei der Darstellung der Trichlorphenomalsäure entstehen als Nebenproducte stets mehr oder weniger Oxalsäure, je nachdem die Operation vorsichtig geleitet wurde oder nicht, und eine amorphe chlorhaltige Säure, welche farblos und zerfliesslich ist, die Fällung der Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze durch Alkalien verhindert, ammoniakalische Silberlösung reducirt und aus kalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul abscheidet. Nach der Analyse scheint sie isomer mit der Trichlorphenomalsäure zu sein. Endlich findet sich noch als Nebenproduct Chlorbenzol, C_6H_5Cl, ferner eine in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung und eine dickflüssige Substanz, welche Chlorphenol sein könnte.

Die oben als Reductionsproduct erwähnte Säure $C_6H_{10}O_5$ (?), welche durch Einwirkung von Zink erhalten wurde, bildet eine farblose amorphe zerfliessliche Masse und ebenfalls nur amorphe Salze, daher die definitive Feststellung der Formel bis auf weiteres der Vf. sich vorbehält.

Phenakonsäure, $C_6H_6O_6$. So nennt der Vf. die durch Einwirkung des Barythydrats auf Trichlorphenomalsäure entstehende Säure. Man scheidet sie aus ihrem Barytsalz durch Schwefelsäure ab und krystallisirt sie aus Wasser. Sie enthält alsdann Krystallwasser, welches wahrscheinlich 1 Aeq. beträgt und bei 130° erst weggeht. Aus ihrer Isomerie mit der Aconitsäure ist der Name entlehnt.

Die Phenakonsäure krystallisirt in zarten Prismen, Nadeln und breiten Blättern, die verwittert kreideähnlich werden. Bei 200° sublimirt sie in vier- bis sechsseitigen Prismen, bei 220° zersetzt sie sich unter Wasserabgabe in eine neue Säure und Kohle. Sie löst sich in 148,7 Th. Wasser von 16,5°, ist in Lösung sehr beständig und enthält 4 vertretbare Wasserstoffatome, von denen 3 gewöhnlich durch Metalle ersetzt werden können. Ihr neutrales Ammon- oder Barytsalz fällt Eisenchlorid bräunlichgelb, Silbernitrat und Bleiacetat weiss, die freie Säure giebt keine Niederschläge.

Mit *Kali* bildet Phenakonsäure dreierlei Verbindungen, welche durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kalisulfat zu bereiten sind. Unter diesen erhält man das zweifach saure $C_6H_5KO_6 + H_2O$ in schönen zwei- und eingliedrigen Prismen und Tafeln, die bei 130° sich bräunen, bei 200° schmelzen und saure Dämpfe aushauchen, indem kohlige Masse hinterbleibt.

Das *Ammonsalz* verliert beim Abdampfen Ammoniak und hinterlässt ein krystallinisches saures Salz.

Das *Kalksalz*, $C_6H_3Ca_3O_6 + 2H_2O$, krystallisirt in perlglänzenden Tafeln und Blättchen von der Form eines Briefcouverts, verliert sein Wasser zwischen 90 und 150° und löst sich leichter in Wasser als das Barytsalz.

Das *Barytsalz*, $C_6H_3Ba_3O_6 + 2H_2O$, bildet schöne perlglänzende Blätter, auch Säulen, die ihr Wasser bei 100—150° abgeben und erhitzt sich wie das Kali- und Kalksalz aufblähend zersetzen. Es löst sich schwer in kaltem und nicht viel leichter in heissem Wasser. Man erhält es bei der Darstellung der Phenakonsäure (s. oben) und reinigt es durch Umkrystallisiren.

Das *Kupfersalz* scheidet sich beim Verdampfen einer Lö-

sung von Kupferoxydhydrat in der Säure als grünes krystallinisches Pulver ab, $C_6H_3Cu_3O_6 + 2H_2O$.

Aus dem verdampften gummiartig gewordenen Filtrat davon fällt Alkohol einen Niederschlag, der sich nur theilweis in Wasser wieder löst. Der Rückstand ist ein grünes körniges Pulver, bei 130° aus $C_6H_2Cu_4O_6$ bestehend. — Aus einem Gemisch des Kalisalzes und Kupfersalzes in dem Verhältniss wie das Salz mit Cu und K hätte entstehen sollen, schieden sich schön blaue monoklinische Tafeln, $C_6H_3Cu_3O_6 + 2H_2O$, aus, ebenfalls schwer löslich in Wasser.

Das *Bleisalz* scheidet sich aus der Lösung des Kalksalzes, wenn sie mit der Hälfte des zur Zersetzung erforderlichen Quantums Bleizucker versetzt wird, nach einiger Zeit in glänzenden Tafeln und Säulen aus. Es ist wasserhaltig und besteht bei 120° getrocknet aus $C_6H_3Pb_3O_6$.

Das *Silbersalz*, analog wie das vorige gewonnen, scheidet sich in glänzenden Täfelchen und Prismen aus, amorph jedoch, wenn mit überschüssigem Silbernitrat gefällt wird. Bei 90° verliert es sein Krystallwasser und besteht aus $C_6H_3Ag_3O_6$, über 90° und wenn es mit Wasser gekocht wird, schwärzt es sich, in heissem Wasser löst es sich reichlich, in Essigsäure und Phenakonsäure leicht.

Der *phenakonsaure Aether*, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl dargestellt, ist eine ölige unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, $C_6H_3(C_2H_5)_3O_6$.

XXXV.

Ueber das Mesitylen (Mesitylol).

Durch die nachstehend angeführten Untersuchungen hat R. Fittig darzuthun versucht, dass dieser aus dem Aceton abgeleitete Kohlenwasserstoff in die Gruppe der aromatischen Verbindungen gehört und somit eines der sparsamen Verbindungsglieder zwischen der aromatischen und fetten Reihe bildet (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 129).

Obwohl seit lange bekannt, war das Mesitylen doch nur wenig untersucht und selbst seine Formel noch nicht unzwei-

felhaft angenommen, wogegen seine Homologie mit dem Benzol feststand. Der Siedepunkt ist nach dem Vf. 163° (Cahours 162—164°, Hofmann 155—160°, Kane 135,5°). Es ist wasserhell, leicht beweglich, stark lichtbrechend und riecht eigenthümlich, nicht benzolartig. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_9H_{12}, welche in der That schon von Cahours und Hofmann angenommen war.

Die Darstellung nahm der Vf. nach Kane's Vorschrift vor, indem er 2 Vol. wasserfreien Acetons mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure destillirte und das im Destillat oben aufschwimmende grünliche Oel einer wiederholten Rectification zuletzt über Natrium unterwarf, bis der Siedepunkt constant wurde. Die Ausbeute betrug $^1/_{15}$ des angewendeten Acetons.

Von den Derivaten des Mesitylens hat der Vf. theils schon bekannte, theils neu dargestellte untersucht.

Binitromesitylen, $C_9H_{10}(NO_2)_2$. Diese schon von Hofmann dargestellte Verbindung erhielt der Vf. durch Eintragen in stark abgekühlte rothe Salpetersäure und Zusatz von Wasser als weissen käsigen Niederschlag, der aus Alkohol in prächtigen Krystallen des rhombischen Systems (a : b = 1 : 0,5475) anschoss. Schmelzpunkt 86°. Leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Alkohol.

Trinitromesitylen, $C_9H_9(NO_2)_3$, bildet sich bei Anwendung eines Gemisches von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure. Krystallisirt aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln, aus Aceton in grossen glasglänzenden farblosen Prismen von 230—232° Schmelzpunkt. Sehr schwer in heissem, fast nicht in kaltem Alkohol löslich.

Mesitylendiamin, $C_9H_{10}(NH_2)_2$, entsteht beim Erhitzen des Binitromesitylens mit Zinn und Salzsäure. Wird nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff die Lösung mit Ammoniak versetzt, so sinkt ein farbloses Oel zu Boden, welches nachher krystallinisch erstarrt. Mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, bildet es lange dünne Nadeln, die am Licht gelb oder röthlich werden, bei 90° schmelzen und fast unzersetzt sublimiren, sich in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht lösen.

Die *salzsaure Verbindung*, $C_9H_{14}N_2,(HCl)_2$, krystallisirt in quadratischen Tafeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, fast nicht in Salzsäure von bestimmter Concentration. Mit Platinchlorid bildet sie kein Doppelsalz, zersetzt sich vielmehr damit nach einiger Zeit, indem die Lösung blutroth wird.

Das Nitrat ist ein farbloses in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Salz.

Das *Sulfat*, $C_9H_{14}N_2 . SH_2O_4$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen breiten Blättern, die leicht verwittern und in Wasser sehr leicht sich lösen.

Das *Oxalat*, $C_9H_{14}N_2 . H_2C_2O_4$, ist schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich.

Das Nitromesitylenamin hat schon Maule unter dem Namen Nitromesidin beschrieben.

Binitromesitylenamin und *Nitromesitylendiamin* entstehen bei Behandlung des Trinitromesitylens mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch alkoholischer Flüssigkeit. Aus der eingedampften Masse zieht verdünnte kochende Salzsäure das letztere aus und hinterlässt das erstere, welches dann mit concentrirter Salzsäure ausgekocht wird.

Das Binitromesitylendiamin, $C_9H_9(NO_2)_2(NH_2)$, ist in Wasser nahezu unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich. Es bildet schwefelgelbe, flüchtige Prismen von 193—194° Schmelzpunkt, die kaum basische Eigenschaften verrathen.

Das Nitromesitylendiamin, $C_9H_9(NO_2)(NH_2)_2$, löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und bildet prachtvoll orangerothe durchsichtige sehr glänzende Blätter des monoklinischen Systems ($a : b : c = 1{,}6248 : 1 : 0{,}4167$). Schmelzpunkt 184°. Löst sich in Säuren und bildet leicht Salze, unter denen das salzsaure

$$C_9H_9(NO_2)(NH_2)_2 . 2HCl$$

in farblosen quadratischen Tafeln anschiesst und sich leicht in Wasser und Alkohol löst.

Mesitylenschwefelsäure, welche der Vf. entgegen Hofmann's Warnung mit erwärmter rauchender Schwefelsäure bereitete, scheidet sich beim Erkalten in farblosen Nadeln ab.

Aus wässeriger Lösung erhält man sie im Exsiccator als strahlig krystallinische Masse, die nicht leicht zerfliesst.

Ihr *Barytsalz*, $Ba\text{C}_9H_{11}S\text{O}_3$, bildet farblose Blättchen (nicht Würfel), die leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem sich lösen.

Das *Kalisalz*, $K\text{C}_9H_{11}S\text{O}_3$, krystallisirt aus Alkohol in kugeligen Aggregaten und ist sehr leicht in Wasser löslich.

Mesitylensäure, $\text{C}_9H_{10}\text{O}_2$, erhält man am sichersten durch Oxydation des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure, während die Behandlung mit Chromsäure fast nur Essigsäure, ein weiteres Oxydationsproduct der Mesitylensäure, liefert. Man behandelt in einem mit aufrechtem Kühler versehenen Apparat das Mesitylen mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. roher Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und destillirt nachher mit Wasserzusatz ab, wobei die neue Säure mit übergeht. Nach vorgängiger Reinigung scheidet man sie aus ihrer Natronverbindung durch Salzsäure ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. Sie löst sich in kaltem Wasser äusserst wenig, in heissem leichter, in Alkohol äusserst leicht und bildet feine Nadeln oder schöne monoklinische Krystalle. Schmelzpunkt 166°. Unzersetzt sublimirbar.

Das *Kalksalz*, $(Ca\text{C}_9H_9\text{O}_2)_4 + H_2\text{O}$. Farblose Krystallkrusten, ebenso leicht in kaltem wie in heissem Wasser löslich, verlieren ihr Wasser im Exsiccator nur langsam.

Das *Barytsalz*, $Ba\text{C}_9H_9\text{O}_2$. Grosse seideglänzende Prismen, leichter in heissem Wasser löslich, als in kaltem.

Das *Natronsalz*, $Na\text{C}_9H_9\text{O}_2$, undeutlich krystallinisch aus Wasser, strahlig krystallinisch aus Alkohol. Nicht zerfliesslich, aber sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das *Silbersalz*, $Ag\text{C}_9H_9\text{O}_2$. Feine glänzende Nadeln, sehr schwer in siedendem Wasser löslich, lichtbeständig.

Das *Eisenoxydsalz* bildet einen röthlich gelben amorphen Niederschlag, das *Kupfersalz* einen hellblauen, das *Bleisalz* einen weissen, in viel heissem Wasser löslichen und dann in Nadeln krystallisirenden.

Nitromesitylensäure, $\text{C}_9H_8(N\text{O}_2)\text{O}_2$, bildet sich beim Eintragen der Mesitylensäure in rauchende Salpetersäure. Zusatz von Wasser scheidet sie fast ganz rein ab. Kleine farblose

Krystalle, die sich in Wasser nur sehr wenig lösen, in Alkohol leichter. Schmelzpunkt 218°. Unzersetzt in schönen Nadeln sublimirbar.

Das *Barytsalz*, $Ba\text{C}_9H_8(NO_2)O_2 + 3H_2O$. Halbkugelförmige Warzen bei langsamer Ausscheidung, hellgelbes Pulver krystallinisch mit H_2O bei Ausscheidung aus heiss gesättigter Lösung. Ziemlich schwer in Wasser löslich.

Das *Kalksalz*, $Ca\text{C}_9H_8(NO_2)O_2$, gleicht dem mesitylensauren Kalk.

Das Silbersalz ist gelblich, voluminös, auch in siedendem Wasser kaum löslich.

Trimesinsäure. Wird Mesitylensäure mit Kalibichromat und Schwefelsäure gekocht, so tritt schnelle Oxydation ein. Es bilden sich dabei, wenn man die Operation nicht zu weit fortsetzt, Essigsäure und Trimesinsäure. Letztere scheidet sich theils in harten Prismen aus, theils bleibt sie gelöst und kann mit Aether ausgeschüttelt werden.

Die *Trimesinsäure*, $\text{C}_9H_6O_6$, bildet dicke harte Prismen, die über 300° schmelzen, aber vorher schon ohne zu schmelzen verflüchtigt werden können. In Alkohol sehr leicht, in Aether ziemlich, in heissem Wasser ebenso löslich. Sie ist eine starke dreibasige Säure.

Das *Barytsalz*, $(Ba_3\text{C}_9H_3O_6)_2 + H_2O$, bei 150° getrocknet, scheidet sich beim Vermischen einer schwach ammoniakalischen Trimesinsäurelösung mit Chlorbaryum als glänzender nadeliger Krystallbrei aus. In kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem nur wenig löslich.

Das *Silbersalz*, $Ag_3\text{C}_9H_3O_6$. Voluminöser weisser Niederschlag, in Wasser unlöslich, beim Kochen unveränderlich, ziemlich lichtbeständig.

Die theoretischen Betrachtungen des Vfs. sind folgende:

Aus der Entstehung der Trimesinsäure ergiebt sich, dass das Mesitylen drei oxydirbare Methylatome enthält und demnach die Formel $\text{C}_6H_3(CH_3)_3$ beansprucht. Ob C_6H_3 ein Benzolrest oder ein anderer Kohlenwasserstoff sei, ist vorläufig fraglich. Folgende Hypothese für die Entstehung des

Mesitylens ist nicht unwahrscheinlich. Aus dem Aceton entsteht zunächst Allylen ($C_3H_6O - H_2O = C_3H_4$), addiren sich von diesem 3 Mol., so hat man Mesitylen = Triallylen. Das Allylen aber ist = Methylacetylen, also enthält Triallylen 3 Methylatome. Dass das Mesitylen von dem isomeren Cumol verschieden sei, zeigt die Oxydation beider mit Salpetersäure, wodurch im Mesitylen alle 3 Atome Methyl, im Cumol nur 2 Atome oxydirt werden. Von Kekulé's Xylylsäure unterscheidet sich die Mesitylensäure durch 44° höheren Schmelzpunkt und ebenso ist sie von Erlenmeyer's Homotoluylsäure verschieden.

XXXVI.

Ueber benzolschweflige und toluolschweflige Säure und deren Derivate.

Diese zuerst von Kalle (dies. Journ. 84, 449) dargestellte Säure haben R. Otto und H. Ostrop durch ein einfacheres und ausgiebigeres Verfahren gewonnen und in ihren Eigenschaften und Zersetzungsproducten studirt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 141, 365).

Die Säure bereiteten sie aus trocknem Sulfobenzolchlorür, welches in völlig reinem Aether gelöst successiv und unter Abkühlung mit kleinen Mengen Natriumamalgam behandelt wurde. Nach vollendeter Einwirkung und Entfernung des Aethers löste man in wenig Wasser und versetzte mit Salzsäure, worauf schliesslich alles zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Die mit einem Oel verunreinigten Krystalle presst man zwischen Papier und krystallisirt sie einmal aus heissem Wasser um, dann hat man reine benzolschweflige Säure, $C_6H_6SO_2$.

Grosse zolllange sternförmig gruppirte glasglänzende Skalenoëder, von 68—69° Schmelzpunkt, die an der Luft bald feucht werden und schnell Sauerstoff aufnehmen. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer und bleicht nach einiger Zeit Lakmus, sie kann im Exsiccator nicht krystallisirt werden, wenn nicht eine Mischung von Kali und Pyrogallussäure

mit unter der Glocke steht, widrigenfalls die anschiessenden Krystalle aus Benzolschwefelsäure, $(C_6H_6SO_3)_2 + 3H_2O$, bestehen.

Rauchende Salpetersäure löst die benzolschweflige Säure und Zusatz von Wasser scheidet eine weisse Masse ab, die nach Waschen mit Wasser aus heissem Alkohol in glasglänzenden Rhomboëdern anschiesst. Diese Krystalle haben 98,5° Schmelzpunkt, verpuffen schwach auf Platinblech, lösen sich nicht in Wasser und Aether, auch nur schwer in kaltem Weingeist und haben die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$.

Die Mutterlauge davon enthielt freie Schwefelsäure, Nitrobenzol und Nitrosulfobenzolsäure, deren Barytsalz dargestellt und analysirt wurde. Man kann für den Verlauf der Einwirkung der Salpetersäure etwa folgende Gleichung aufstellen

$$5C_6H_6SO_2 + 6HNO_3 = C_{18}H_{16}N_2S_3O_6 + \underbrace{C_6H_5(NO_2)SO_3}_{\text{Nitrosulfobenzolsäure}} +$$

$$\underbrace{C_6H_5(NO_2)}_{\text{Nitrobenzol}} + 4H_2O + SH_2O_4 + 2NO_2 + 3O.$$

Brom wird von in Wasser vertheilter benzolschwefliger Säure schnell absorbirt und unter Entwickelung von Bromwasserstoff entsteht *brombenzolschweflige Säure*, ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel von eigenthümlichem Geruch, welches sich mit Ammoniak in Bromammonium und Sulfobenzolamid umsetzt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grossen perlmutterglänzenden Blättchen, die nicht, wie gewöhnlich angegeben, bei 128°, sondern bei 149° schmelzen.

Gleiche Aequivalente Phosphorchlorid und benzolschweflige Säure wirken lebhaft auf einander und liefern ein Product, welches aus Sulfobenzolchlorür und einem Oel von angenehmen Geruch besteht. Letzteres ist schwer rein abzuscheiden und bestand nach einer vorläufigen Analyse aus $C_{12}H_{10}S_2O_3$, welche Formel aber später umgeändert ist (siehe unten).

Im Anschluss an diese Untersuchungen haben R. Otto und O. v. Gruber (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 921) auf ganz analoge Art die toluolschweflige Säure dargestellt und

stiessen auch hierbei auf ein ähnliches Nebenproduct, welches weiter unten näher besprochen wird.

Die toluolschweflige Säure, $C_7H_8SO_2$, ist leichter darzustellen und gewährt reichere Ausbeute, weil sie nicht so leicht vom Sauerstoff verändert wird. Aus wässeriger Lösung krystallisirt sie in grossen glänzenden weichen biegsamen Tafeln oder in Zoll langen Nadeln. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzin und Aether. Schmelzpunkt 85°, über 100° zersetzt sie sich.

Ihre Salze sind in heissem Wasser und Alkohol meist leicht löslich und trocken unveränderlich. Man gewinnt sie durch Sättigung der Säure mit den Basen.

Das Kali- und Natronsalz sind leicht in Wasser löslich und krystallisiren aus absolutem Alkohol in weissen Blättchen.

Das *Kalksalz*, $(C_7H_7CaSO_2) + 2H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen in weissen Blättchen ab.

Das *Barytsalz*, $C_7H_7BaSO_2$, bildet weiche fettglänzende Blättchen, die auf Wasser schwimmen, ohne benetzt zu werden.

Das *Silbersalz*, $C_7H_7AgSO_2$, ist ein schwerer in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag, der daraus in irisirenden Blättchen anschiesst.

Die löslichen Salze der Säure werden gefällt durch Bleizucker, Bleiessig, Zinkvitriol, Zinnchlorür, Eisenvitriol und -chlorid, Kupfervitriol und Quecksilberoxydulsalz.

Der *Aethyläther*, welcher durch Lösung der Säure in salzsäurehaltigem heissen Alkohol entsteht, ist ein dickes obstartig riechendes nicht unzersetzt flüchtiges Oel.

In feuchtem Sauerstoff verwandelt sich die toluolschweflige Säure in Toluolschwefelsäure, die bei 104—105° schmilzt und mit Soda gesättigt aus Alkohol krystallisirende atlasglänzende Blättchen, $C_7H_7NaSO_3 + H_2O$, giebt.

Mit Brom liefert sie *Sulfotoluolbromür*, $C_7H_7BrSO_2$, welches aus Aether in schönen klinorhombischen Prismen anschiesst, glänzend, von 95—96° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzin und Alkohol. Sie lösen sich in concentrirtem Ammoniak und geben schöne grosse perlglänzende Blätter von *Sulfotoluolamid*, $C_7H_9NSO_2$, die sich in heissem Wasser und Alkohol ziemlich lösen und

bei 139—140° schmelzen, also identisch mit dem gewöhnlich dargestellten Präparat sind (Jaworsky).

In absolutem Alkohol erwärmt, geht das Sulfotoluolbromür in sulfotoluolsauren Aethyläther über, welcher in seinen Eigenschaften mit dem von Jaworsky dargestellten übereinstimmt.

Mit Kalilauge verwandelt sich Sulfotoluolbromür in Bromkalium und toluolschwefelsaures Kali, welches aus Alkohol in perlglänzenden Blättchen, $C_7H_7KSO_3$, krystallisirt.

Durch Chlor wird toluolschweflige Säure in *Sulfotoluolchlorür* verwandelt, ganz identisch mit dem auf gewöhnliche Art dargestellten.

Wasserstoff in statu nascendi ändert die toluolschweflige Säure in das von Märker (dies. Journ. 98, 108) beschriebene *Metabenzylsulfhydrat*, C_7H_8S, um:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O + 4H = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} S + 2H_2O.$$

Ueber die bei der Bereitung der benzol- und toluolschwefligen Säure oben erwähnten Nebenproducte theilt R. Otto weiter Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 205).

Er hatte zunächst eine Probe des bei Verarbeitung des Sulfobenzolchlorür gewonnenen Nebenproducts an Kolbe geschickt, welcher es Kalle übermittelte und dieser erkannte es am Geruch als gleich mit dem von ihm bei Verarbeitung des Sulfobenzolchlorür und Zinkäthyls gewonnenen. Der Vf. untersuchte nun sein von Neuem gereinigtes Präparat und fand es entsprechend der Formel $C_8H_8SO_2$ zusammengesetzt. Diese Formel wird um so sicherer, da das bei der Darstellung der toluolschwefligen Säure auf analoge Art resultirende Nebenproduct, welches sehr leicht zu reinigen und krystallisirt ist, unzweifelhaft die Zusammensetzung $C_9H_{10}SO_2$ hat. Der Vf. nennt die aus dem Benzol abstammende Verbindung Sulfophenylenäthylen und die aus dem Toluol stammende Sulfotoluylenäthylen.

Das *Sulfophenylenäthylen*, $C_8H_8SO_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_4SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}$, ist ein

schwach gelbliches, unangenehm süsslich riechendes Oel, überaus löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und schwerer als dasselbe, ein wenig löslich in heissem Wasser. Es zersetzt sich beim Erhitzen, ist beständig gegen verdünnte Salpetersäure und Alkalien und verbindet sich nicht mit zweifach schwefligsaurem Alkali. In rauchender Schwefelsäure löst es sich, in der Wärme wird die Lösung violettblau und es tritt Zersetzung ein.

Durch Wasserstoff im statu nascendi zersetzt es sich in Alkohol und *Phenylsulfhydrat*, $C_8H_8SO_2 + 6H = C_2H_6O + H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}S$. Das letztere ging bei 170—173° als stinkende Flüssigkeit über und hatte alle Eigenschaften der von Vogt (dies. Journ. **84**, 446) beschriebenen Verbindung, verwandelte sich auch durch Salpetersäure von 1,1—1,2 spec. Gew. in das Bisulfür, $C_{12}H_{10}S_2$.

In rauchender Salpetersäure löst sich das Sulfophenylenäthylen unter heftiger Einwirkung auf und die Lösung enthält Nitrosulfobenzolsäure, vielleicht auch Nitrobenzol und Pikrinsäure.

Das *Sulfotoluylenäthylen* bildet weisse glänzende schief rhombische Prismen, von 75—76° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. In rauchender Schwefelsäure wird es leicht gelöst und in der Wärme prachtvoll violettroth, beim Zusatz von Wasser erst indigblau, dann rosenroth, endlich farblos. Es verbindet sich nicht mit zweifach schwefligsaurem Alkali.

Durch Wasserstoff im statu nascendi geht es in Alkohol und *Metabenzylsulfhydrat* über: $C_9H_{10}SO_2 + 6H = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\}S + C_2H_6O + H_2O$, durch rauchende Salpetersäure in Nitrosulfotoluolsäure und secundäre Producte des Weingeists, durch Brom in eine Verbindung $C_{18}H_{20}Br_3S_2O_4$, welche in langen weissen Nadeln von 95° Schmelzpunkt krystallisirt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol ist und mit Alkohol sich in *sulfotoluolsauren Aethyläther* zersetzt. Daher erhält man bei Behandlung des Sulfotoluylenäthylens in alkoholischer Lösung mit Brom sogleich den letztgenannten

Aether, bisweilen aber auch eine Flüssigkeit die Sulfotoluolsäure enthält.

Da bei der Bildung des Sulfophenylenäthylens und -tolnylenäthylens der als Lösungsmittel dienende Aether eine Rolle spielt, so ersetzte in analogen Versuchen der Vf. den Aether durch Amyläther, hoffend, dass analoge Amylenverbindungen entstehen würden. Aber der Erfolg war ein anderer. Es entstand eine organische Quecksilberverbindung und eine Verbindung A, wenn blos Amyläther als Lösungsmittel des Sulfotoluolchlorürs angewendet war; wenn aber zugleich Toluol zugemischt war, bildete sich nebenher Metabenzylbisulfür mit allen von Märker angegebenen Eigenschaften und eine Verbindung B.

Die Verbindung A bestand aus kleinen, bei 35—36° schmelzenden Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol, schwer in kaltem sich lösten und die Formel $C_{12}H_{16}S_2O_4$ hatten.

Die Verbindung B bildet dicke glänzende einseitige Prismen von 78—79° Schmelzpunkt, demselben Verhalten gegen Lösungsmittel und der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}S_2O_3$.

Der Vf. hat der Einfachheit der Erklärung halber die obigen Verbindungen als Combination zweiatomiger Säureradicale mit Aethylen formulirt, möglicher Weise sind es acetonartige Verbindungen, obgleich sie sich nicht mit alkalischen Bisulfiten vereinigen. Aber es sind auch noch andere Zusammensetzungsweisen denkbar. Darüber jedoch müssen erst weitere Versuche entscheiden.

XXXVII.

Notizen.

1) Das lösliche Berlinerblau,

welches durch Behandlung von gleichen Aequivalenten K_4Cfy und Fe_2Cl_3 erhalten wird, ist *nicht wasserfrei*. Nachdem nun die Verbindung volle 4 Monate an der Luft gelegen und auf ein lufttrockenes Präparat gerechnet werden konnte, wurde

die Wasserbestimmung vorgenommen. Sie ergab bei 110° im Mittel 19,6 p.C., so dass die Formel $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}$Cfy . 8HO (= 19,0 p.C.) für das lösliche Berlinerblau anzunehmen wäre. Das nach dem Erhitzen bis 110° vollkommen wasserfreie Ferrocyanid hat reinen Purpurglanz, und ist merkwürdigerweise *nicht mehr in Wasser löslich.* Dass die in meiner Abhandlung „über Berlinerblau" auf Seite 40 erwähnte *Lösung* des $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}$Cfy nur mit wasserhaltendem und nicht mit getrocknetem Salz geschehen sein konnte, versteht sich von selbst.

F. Reindel.

---

2) Bereitung von Zinkäthyl.

Die bequemste und ausgiebigste Methode für die Darstellung des Zinkäthyls besteht nach Chapmann in einer Modification des Rieth-Beilstein'schen Verfahrens (The Laboratory. Jun. 1867. No. 11).

Man granulirt Zink durch Ausgiessen von 18 Fuss Höhe in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, trocknet es scharf und erhitzt es vor der Anwendung. Dann giebt man völlig trocknes Jodäthyl (500 Grm.) und etwas (60 C.C.) Aether, der ein wenig Zinkäthyl enthält, dazu und erhitzt den Kolben, der mit aufwärts gerichtetem Kühler verknüpft ist, im Wasserbad. Nach etwa 2 Stunden ist die Operation beendet, denn es verdichtet sich nichts mehr im Kühler, da der gewöhnliche Aether in irgend eine schwerflüchtige Verbindung umgesetzt wird.

Man lässt nun etwas abkühlen, kehrt den Kühler um und destillirt auf bekannte Art das Zinkäthyl ab, indem man die ersten Paar Grammen für sich auffängt; sie enthalten nämlich noch Aether und mögen bei neuer Bereitung mit verwendet werden.

Je schneller die Operation von statten geht, um so besser ist die Ausbeute, und die geringste Menge Wasser verzögert die Reaction. Es kann daher nicht sorgfältig genug auf Trocknung der Geräthe und Ingredienzien geachtet werden.

XXXVIII.

Beiträge zur Analyse brennbarer Gase, insbesondere des Leuchtgases.

von

Dr. Carl Otto Grass,

Assistenten am 1. Universitätslaboratorium zu Leipzig.

(Nebst einer Steindrucktafel.)

Die Prüfung des Leuchtgases in Bezug auf sein Vermögen beim Verbrennen Licht zu entwickeln, wird bekanntlich nach sehr verschiedenen Methoden vorgenommen. Was zunächst die directen photometrischen Messungen anlangt, so ist bekannt, an welchen Unvollkommenheiten sie leiden. Der Umstand besonders, dass die Beschaffenheit des Brenners von grösstem Einfluss auf die Lichtentwickelung beim Brennen des Gases ist, macht die Beurtheilung eines Gases nach photometrischen Bestimmungen sehr unsicher. Die photometrischen Versuche können also nur den Leuchtwerth eines Gases unter bestimmten Umständen geben, durchaus nicht den absoluten Werth desselben d. h. das Lichtentwickelungsvermögen unter den günstigsten Umständen (vergl. dieses Journ. **80**, 241 und **83**, 337).

Auf indirectem Wege sucht man den Werth eines Gases aus dem specifischen Gewicht desselben zu bestimmen. Da die Leuchtkraft des Gases vorzüglich durch die schweren Kohlenwasserstoffe erhöht wird, so nimmt man an, dass die schweren Leuchtgase auch die besseren sind; indessen kann ein höheres specifisches Gewicht auch durch zufällige Verunreinigungen wie Stickstoff oder Luft bedingt sein.

Eine andere sehr einfache Methode ist die Untersuchung des Gases im Erdmann'schen Gasprüfer. Sie gründet sich darauf, dass verschieden stark leuchtende Gasflammen von gleichem Consum zu ihrer Entleuchtung (Vernichtung des Leuchtvermögens) ungleiche Luftmengen nöthig haben. Letztere werden mit dem Apparat bestimmt und in ihnen hat man ein ziemlich sicheres Maass für die Leuchtkraft des Gases.

Den sichersten Aufschluss über den Werth der Gase giebt

natürlich die Analyse. Die von Bunsen auf einen so hohen Grad der Vervollkommnung gebrachten eudiometrischen Methoden sind, selbst wenn nur kleine Gasmengen zu Gebote stehen, ein vorzügliches Mittel zur Gasuntersuchung. Für die technische Praxis indessen, z. B. bei der Analyse des Leuchtgases, können sie nicht wohl angewendet werden, da ihre Ausführung einen complicirten Apparat erfordert und die zahlreichen dabei vorkommenden Operationen, welche in Rücksicht auf die kleinen zur Analyse verwendeten Gasmengen die grösste Genauigkeit fordern, nur von einem geübten Analytiker mit Sicherheit ausgeführt werden können.

Früher nahm man allgemein an, dass der Werth eines Leuchtgases nur durch den Gehalt an Elaylgas bedingt sei. Die Arbeiten von Pitschke, Blochmann und Frankland haben aber gelehrt, dass man bei der Beurtheilung des Leuchtvermögens eines Gases auch den Gehalt an anderen schwereu Kohlenwasserstoffen berücksichtigen müsse, deren Qualität sich allerdings nur schwierig bestimmen lässt.

In den schweren Kohlenwasserstoffen des Leuchtgases sind aufgefunden worden ausser Elaylgas, die damit polymereu Kohlenwasserstoffe Trityl, sowie Ditetryl und ihre höheren Homologen, ferner Acetylen und Dämpfe des diesem homologen Benzol. Endlich ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass auch die Dämpfe der dem Benzol homologen flüssigen Kohlenwasserstoffe, Toluol, Cumol, Cymol und die von Propyl, Butyl, Amyl und Caproyl neben den Dämpfen von Naphthalin und ähnlichen festen Kohlenwasserstoffen in dem Leuchtgase vorhanden sind; ja man muss sich sogar sagen, dass sämmtliche in dem Theer enthaltenen flüchtigen Substanzen auch im Leuchtgase vorhanden sein müssen.

Hieraus folgt, dass um deu Werth dieser der Qualität nach uns zum grossen Theil unbekannten schweren Kohlenwasserstoffe annähernd kennen zu lernen, uns kein anderes Mittel übrig bleibt, als die Totalmenge des Wasserstoffs und Kohlenstoffs der schweren Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, denn die nach Bunsen's Verfahren aus den Contractionsverhältnissen berechneten Mengen von Elayl und Ditetryl, gelten

bloss bei der Annahme, dass kein anderer aus der Reihe der schweren Kohlenwasserstoffe im Gase vorhanden sei; die Entdeckung des Acetylen schon machte eine Erweiterung der hierzu angewendeten Formeln nöthig*); wenn aber Dämpfe der verschiedensten schweren Kohlenwasserstoffe im Leuchtgase vorkommen, ist es unmöglich, aus den Contractionsverhältnissen die Quantitäten der einzelnen Gemengtheile mit Sicherheit zu ermitteln.

In Nachstehendem will ich einen neuen von meinem Lehrer Herrn Prof. Erdmann angegebenen und von ihm seit längerer Zeit zur Analyse des Leuchtgases gebrauchten Apparat mit dessen Genehmigung beschreiben und eine Reihe von Versuchen mittheilen, welche ich mit demselben ausgeführt habe. Die erhaltenen Resultate zeigen den Grad der Genauigkeit, mit welcher die neue Methode die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sowohl im Leuchtgase als auch in den darin enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffen auszuführen gestattet. Die Methode ist überall da anwendbar, wo grössere Mengen eines brennbaren Gases zu Gebote stehen.

Das Verfahren selbst ist sehr einfach und kann von Jedermann, der mit chemischen Operationen einigermassen vertraut ist, in kurzer Zeit eingeübt werden. Das Wesentliche der Methode besteht darin, dass das von einem etwaigen Gehalte an Kohlensäure befreite Gas, welches aus einem Gasometer ausströmt, durch Einführung von Sauerstoff in die Flamme desselben verbrannt und die beim Verbrennen gebildeten Mengen von Kohlensäure und Wasser, aufgesammelt und gewogen werden. Die Methode hat den Vorzug vor dem eudiometrischen Verfahren, dass man beliebig grosse Quantitäten von Gas abmessen und verbrennen kann, wodurch natürlich die Fehlerquellen bedeutend verringert werden.

Die Verbrennung des Gases geschieht vermittelst eines kleinen Daniell'schen Hahnes (auf beifolgender Tafel, Figur II, in natürlicher Grösse abgebildet). Aus der inneren Röhre *a*, deren Mündung bei *c* etwa die Dicke einer dünnen Stecknadel

*) Bacaloglo, dies. Journ. 81, 69.

hat, lässt man das brennbare Gas ausströmen, durch das äussere Rohr *b* wird getrocknetes kohlensäurefreies Sauerstoffgas zugeleitet. Damit die Gase an der Mündung des Hahnes möglichst innig sich mischen, ist über die Röhre eine Messingkappe *d* geschraubt, die in der Mitte eine Durchbohrung hat bis zu der die innere Röhre nahezu reicht.

Die Verbrennung wird in einem birnenförmigen Glasgefässe, von etwa 400 C.C. Inhalt, vorgenommen (Fig. III, in etwa $^2/_5$ natürlicher Grösse). An dem dicken Ende desselben ist ein Tubulus angebracht, an den mittelst eines Kittes, der einige Hitze verträgt, die Messingfassung *a* befestigt ist. Durch diese wird der Daniell'sche Hahn in das Glasgefäss bis zu der Stelle eingeführt, wo die Mündung desselben am gleichmässigsten von den Glaswänden entfernt ist. An dem Hahne ist dieser Entfernung entsprechend eine Platte *e* mit Messingstopfen *g* angelöthet, die durch eine übergreifende Schraube luftdicht auf die Messingfassung *a* des Glasgefässes aufgedrückt wird. Das spitze Ende des Glasgefässes ist in eine kurze Glasröhre *b* ausgezogen, die mit einer Messingfassung versehen ist. An diese lässt sich ebenfalls durch eine kleine übergreifende Schraube *c* ein kurzes, am besten stumpfwinklig gebogenes und mit einer entsprechenden Messingfassung versehenes Glasröhrchen *d*, luftdicht anschrauben, wie solches in der Figur angedeutet ist. Alle Messingfassungen am Apparat sind gut auf einander geschliffen; bei der kleinen ist es nothwendig noch eine dünne Bleiplatte oder besser ein Kautschuckplättchen zur Dichtung einzuschalten.

Der grösste Theil des beim Verbrennen sich bildenden Wassers wird in einem Apparate aufgesammelt, ähnlich dem von Erdmann und Marchand bei der Atomgewichtsbestimmung des Quecksilbers angewendeten. Der röhrenförmige Theil dieses Apparats wird mit Bimsteinstücken locker angefüllt (Fig. I a). Aus der Abbildung, in welcher alle unwesentlichen Theile weggelassen sind, ist übrigens die Anordnung des ganzen Apparats zu ersehen.

An diese Vorlage wird durch ein Kautschuckröhrchen das Chlorcalciumrohr *c* angefügt, welches zur Aufnahme des in Dampfform verbliebenen Wassers dient.

Die Kohlensäure wird in zwei Liebig'schen Kaliapparaten (in der Zeichnung ist nur ein solcher angedeutet, Fig. d) aufgesammelt, und um jede Spur von Kohlensäure und den vom Gasstrome fortgeführten Wasserdampf zurückzuhalten, sind an diese hintereinander zwei mit Aetzkalistücken gefüllte U-förmige Röhren (von welchen nur die eine *e* in der Zeichnung angegeben ist) durch Gummischlauch befestigt.

Zum Abmessen des Gases dient eines der von Erdmann bei der Leuchtgasprüfung benutzten Gasometer (dies. Journ. **81**, 177) (Figur A). Es besteht aus einer cylinderförmigen Glocke α aus dünnem Zinkblech, von etwa 43 Cm. Höhe und 19 Cm. Durchmesser und fasst demnach etwa 12 Liter Gas. In der Axe dieser Glocke ist eine Röhre befestigt, welche durch den ganzen Cylinder reicht, die am oberen Ende β einen horizontal gespannten dünnen Draht trägt, der zum Ablesen des Standes des Gasometers dient. In dieser Röhre ist letzteres über einem Maassstabe γ, der vertikal im Gasometerbassin befestigt ist, mit nur geringer Reibung verschiebbar. Der Gasbehälter kann überdiess durch ein Gegengewicht balancirt werden. Um dem eingeschlossenen Gas möglichst wenig Berührungsfläche mit der Sperrflüssigkeit zu geben, ist in dem Bassin ein Theil des Wassers durch einen in der Mitte stehenden oben geschlossenen Zinkcylinder ersetzt, durch welchen die Gaszuleitungs- und Ableitungsröhren münden, und der in der Mitte eine Durchbohrung hat, in welcher der Maassstab γ vertikal auf der Basis des Bassins, umgeben von Flüssigkeit, steht. Um den Druck jederzeit messen zu können, ist auf dem Gasbehälter ein Manometer angebracht.

Das Gasometer gestattet ein gleichmässiges Ausströmen unter ziemlich constantem Drucke, da sich bei der Dünne des Blechs das Gewicht des Gasbehälters während des Niedersinkens nur wenig ändert. Diesen Fehler kann man überdiess durch aufgelegte Blechstreifen leicht aufheben. Die Füllung des Gasometers geschieht sehr leicht, indem man das Gas durch die Zuleitungsröhre δ in die durch das Gegengewicht balancirte Glocke treten lässt. Um sicher zu sein, dass alle Luft aus den Röhren entfernt ist und um das Wasser mit dem Gase zu sättigen, lässt man letzteres einige Zeit

durch das Gasometer strömen, wobei man den Hahn der Ableitungsröhre bei *e* öffnet.

Damit das Flämmchen innerhalb des Glasgefässes fortbrenne, wird mit dem letzten Kalirohr ein Aspirator B verbunden. Hierzu hat sich ein Aspirator nach Arendt*) vorzüglich bewährt.

Um einen Ueberblick über die bei einer solchen Verbrennungsanalyse vorkommenden Operationen zu geben, will ich dieselben wie sie auf einander folgen, hier anführen.

Zuerst füllt man das Gasometer, unter Berücksichtigung der oben angeführten Vorsichtsmaassregeln, mit dem zu untersuchenden Gase. An die Gasableitungsröhre fügt man mittelst eines Kautschuckschlauchs ein U-förmiges mit Kalistücken gefülltes Rohr *f*, das zum Trocknen des Gases und zur Aufnahme etwa vorhandener Kohlensäure dient. Dieses wird mit dem Ende der innern Röhre des Daniell'schen Hahnes *a* durch einen etwas längeren Gummischlauch *g* verbunden, während durch die äussere Röhre *b* des Hahnes, ebenfalls mittelst eines längeren Stückes Gummischlauch *h*, Sauerstoff zugeführt wird, der sich in einem gewöhnlichen Pepys'schen Gasometer befindet und durch Kali und Chlorcalcium von dem Wasserdampfe und zufällig beigemengter Kohlensäure befreit wird. Die längeren Gummischläuche *g* und *h* haben zum Zweck, dem Daniell'schen Hahn eine freiere Bewegung zu gestatten.

Das birnenförmige Glasgefäss, welches man in einem der Form desselben angepassten Sandbade *i* schief gelegt hat, um dem entstehenden Wasser besser Abfluss zu gestatten, wird jetzt mittelst eines kleinen Gasflämmchens *k* erhitzt, jedoch nur so stark, dass sich an den Wänden kein Wasser absetzen kann.

Mittlerweile wägt man die zur Aufsammlung des Wassers und der Kohlensäure bestimmten Apparate. Die zur Aufnahme der Hauptmasse des Wassers bestimmte Vorlage *a* wird sammt dem kurzen, mit Messingfassung versehenen, Röhrenstück *d*, welches man durch einen Gummischlauch mit

*) Chem. Centralblatt 1864, p. 984.

dem Apparat verbunden hat, gewogen. Dieser wird dann durch die übergreifende Schraube *c* mit dem Glasgefäss luftdicht verbunden und hieran die übrigen Apparate, in der Folge wie die Zeichnung angiebt, durch Kautschuckröhren befestigt. Die Liebig'schen Kaliapparate werden, um den nicht verbrennlichen Gasen leichter Durchgang zu gestatten, schief gelegt. Bei allen später angeführten Versuchen hatte ich der Sicherheit halber hinter dem ersten Chlorcalciumrohr *c* noch ein zweites angelegt, dessen Gewicht, ebenso wie das einer zweiten hinter *e* angelegten Kaliröhre, vor und nach dem Versuche constant sein musste.

Nach diesen Vorbereitungen schreitet man zur Verbrennung, nachdem Temperatur und Barometerstand notirt sind.

Man lässt nun das brennbare Gas aus dem Daniell'schen Hahne ausströmen und entzündet es. Ueber die Grösse des Flämmchens, die wesentlich zum Gelingen des Versuchs beiträgt, lassen sich keine allgemeinen Vorschriften geben. Ist die Flamme bei Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Gasen zu gross, so können natürlich die Absorptionsapparate die Verbrennungsproducte nicht schnell genug aufnehmen und man erhält Verluste. Die Liebig'schen Kaliapparate erhitzen sich stark und die Folge ist, dass unnöthig viel Wasserdampf aus der Kalilauge in die mit festem Kali gefüllten Röhren übergerissen wird. Andererseits bei einem zu kleinen Flämmchen muss man befürchten, dass es bei ganz schwachen zufälligen Druckänderungen, wie solche bei Anwendung des Liebig'schen Kaliapparats nicht zu vermeiden sind, verlöscht.

Bei meinen Versuchen mit Leuchtgas habe ich das Flämmchen so regulirt, dass es vor dem Zulassen von Sauerstoff etwa 1 Cm. Länge hatte, jedoch ist es bei Verbrennung kohlenstoff- und wasserstoffreicher Gase vortheilhaft, eine noch kleinere Flamme anzuwenden. Die Erfahrung lehrt hier am besten das Richtige treffen und schon nach einigen Versuchen ist man mit der Regulirung der Flamme vollständig vertraut.

Hat man die Flammengrösse regulirt, so lässt man reinen Sauerstoff durch die andere Röhre des Daniell'schen Hahnes zutreten. Die Flamme verändert sofort ihre Farbe und An-

sehen, sie verkleinert sich beträchtlich und wird schärfer begrenzt. Bei genügendem Sauerstoffzutritt zeigt sie einen scharfbegrenzten Kern, der heller blau gefärbt ist als der Flammenmantel und welcher sich je nach der zugeführten Sauerstoffmenge ändert.

Man lässt nun den Aspirator in Wirkung treten und einen Luftstrom durch die Apparate saugen. Dann bringt man den Daniell'schen Hahn rasch in das Glasgefäss, während man gleichzeitig den Stand des Gasometers abliest und stellt den Verschluss durch die Messingschraube *f* her.

Das Flämmchen brennt nun in einer Sauerstoffatmosphäre ruhig fort und darf seine Länge und Farbe nicht wesentlich verändern. Wird es länger und weniger scharf begrenzt, so ist diess ein Zeichen, dass der Aspirator zu heftig saugt; ein Kleinerwerden deutet darauf hin, dass die Verbrennungsproducte und der überschüssige Sauerstoff nicht schnell genug weggeführt werden.

Nach einigen Versuchen kommt man dahin, dass nach der ersten Einstellung man weder die Hähne des Gasometer noch des Aspirators während des Versuchs zu verstellen braucht, und dass das Flämmchen ruhig in seiner Atmosphäre brennt. Ist diess der Fall, so kann man sicher sein, dass das Gas vollständig verbrennt, da bei Sauerstoffmangel die Flamme sofort unruhig wird und ein fahles mattes Ansehen zeigt. Sie ist dann mit der Flamme eines zurückgeschlagenen Gasbrenners zu vergleichen, hat auch ein ganz ähnliches Ansehen.

Sollte sich während des Versuchs Wasser in dem Glasgefässe absetzen, was besonders leicht an der Messingfassung des Daniell'schen Hahnes geschieht, so braucht man nur die betreffenden Stellen etwas stärker zu erwärmen.

Nachdem man ein grösseres Volumen des Gases, je nach dem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff, verbrannt hat, schliesst man die Gaszuleitungsröhre bei *e* und lässt zur Verdrängung des Sauerstoffs trockne Luft mittelst einer durch einen Quetschhahn verschliessbaren seitlichen Abzweigung, durch die Röhre *h* in die Apparate treten. Dieses Durchleiten muss einige Zeit fortgesetzt werden, um aus dem Glasgefässe Kohlensäure, Wasserdampf und Sauerstoffgas voll-

ständig zu entfernen, und zwar so lange, bis das letzte Kalirohr Nichts mehr an Gewicht verliert.

Man liest jetzt den Stand des Gasometers wieder ab und hat in der Differenz dieser und der früheren Ablesung die Menge des verbrauchten Gases.

Die während der Verbrennung warm gewordenen Apparate wägt man nach dem Erkalten und hat in der Gewichtszunahme derselben den Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt des verbrauchten Gases in Form von Wasser und Kohlensäure.

Ich habe bei einem Versuche bis zu 3 Grm. Wasser und ebensoviel Kohlensäure erhalten. Es ist klar, dass bei solchen Quantitäten sich die Fehlerquellen sehr verringern und die Resultate sehr genau ausfallen müssen.

Das beim Verbrennen von Leuchtgas erhaltene Wasser zeigte sich öfters, wenn auch nur sehr schwach, sauer, so dass die Reaction nur bei Anwendung von sehr empfindlichem Lakmuspapier wahrgenommen wurde. Es rührt diess von einer Spur Salpetersäure her, die wahrscheinlich sich beim Verbrennen von Ammoniak bildet, das in sehr kleinen Quantitäten im Leuchtgase vorkommt. Man könnte glauben, dass sich die Salpetersäure aus dem im Gase oder in der Luft enthaltenen Stickstoff gebildet hätte, indessen reagirte das Wasser, welches ich beim Verbrennen von Gas erhielt, dem absichtlich Luft zugemischt war, nicht stärker sauer als ohne diese Beimischung. Die Menge der Salpetersäure war überdiess so gering, dass sich ihre Anwesenheit nur durch eine ganz schwache Reaction mit Brucin kundgab. Den besten Beweis aber, dass diese Menge von Salpetersäure die Richtigkeit der Analyse nicht beeinträchtigen kann, gab mir die Thatsache, dass als 60 Grm. Wasser, die ich mir aus vielen Versuchen gesammelt hatte, mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, in einem Platinschälchen im Wasserbade verdampft wurden, ich nur 4 Mgrm. Ammoniaksalz erhielt, also für jeden einzelnen Versuch eine verschwindend kleine Menge.

Ich will zum Beweise für die Vortrefflichkeit der Methode mehrere Analysen geben, die ich theils mit reinen Gasen, theils mit Gasgemengen, vorzüglich mit Leuchtgas ausgeführt habe.

Wasserstoffgas.

Das zu diesem Versuche verbrauchte reine Wasserstoffgas wurde aus reinem Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure dargestellt. Das Gas wurde durch mit Kalilauge gefüllte Waschflaschen geleitet, und mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln im Gasometer über mit Wasserstoff gesättigtem Wasser aufgesammelt.

3390 C.C. des so erhaltenen Gases bei 22° C., 751,19 Mm. Bar. wurden bei dem Drucke einer 50 Mm. hohen Wassersäule verbrannt. 3390 C.C. = 3034 C.C. normal, d. h. bei 0° und 760 Mm. B.

Es wurden 2,464 Grm. HO von kaum bemerkbarer saurer Reaction erhalten.

3034 C.C. H nach dem spec. Gew. 0,06927 berechnet, geben 2,464 Grm. HO.

Die Verbrennung dauerte mit dem Durchleiten von Luft etwa 15 Minuten, und man sieht, dass obgleich das mir zu Gebote stehende Gasometer nicht die genaueste Messung zulässt, man doch bei Anwendung grösserer Gasmengen sehr befriedigende Resultate erhalten kann.

Zu einem anderen Versuche stellte ich mir das Wasserstoffgas aus käuflichem Zink und verdünnter englischer Schwefelsäure dar. Vor dem Aufsammeln im Gasometer wurde es mit Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen.

2203,5 C.C. bei 21° C., 754 Mm. Bar. und 50 Mm. Wasserdruck = 1990 C.C. normal gaben 1,600 Grm. HO, während das wie oben berechnete Gewicht des Wassers 1,604 Grm. betragen würde. Das hierbei erhaltene Wasser zeigte keine Spur von saurer Reaction.

Sumpfgas.

Das zu folgenden Versuchen angewendete Gas wurde durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemisches von 2 Theilen krystallisirtem essigsauren Natron mit 1 Theil Kali und 1 Theil Kalk dargestellt. Vor dem Aufsammeln wurde es durch Kalilauge gewaschen. Das specifische Gewicht des Gases wurde aus der Ausströmungszeit im Bunsen'schen Apparat zu 0,544 bestimmt.

1130 C.C. bei 22° C., 747,8 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 1005 C.C. normal, gaben:

1,632 Grm. HO = 0,1813 Grm. H und
1,978 Grm. CO_2 = 0,5395 Grm. C.

Demnach würde ein Liter dieses Gases enthalten:

0,1800 Grm. H und
0,5368 Grm. C.

Berechnet man den Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff von reinem Sumpfgas (spec. Gew. = 0,55416), so erhält man im Liter:

0,17922 Grm. H und
0,53767 Grm. C.

Der Versuch gab also fast genau die berechneten Mengen. Das erhaltene Wasser zeigte sich vollständig neutral.

Hierbei will ich bemerken, dass es mir nicht gelang, reines Sumpfgas aus einem Gemisch von gleichen Theilen essigsaurem Kali, Kalk und Kali darzustellen. Bei mehreren Versuchen mit Gas von verschiedenen Bereitungen berechnete sich der Gehalt im Liter zwischen

0,165—0,168 Grm. H und
0,460—0,469 Grm. C.

Das Gas scheint ein Gemenge von Sumpfgas mit Wasserstoffgas zu sein.

Elaylgas.

Das zu dem Versuche verwendete ölbildende Gas wurde nach Mitscherlich's Methode durch Einleiten von Alkoholdampf in ein auf 162° C. erhitztes Gemisch von 100 Th. englischer Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser bereitet. Um es von anhängendem Aetherdampf zu befreien, wurde das Gas durch mehrere mit englischer Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen geleitet. Eine Probe des erhaltenen Gases wurde von rauchender Schwefelsäure vollständig aufgenommen.

678 C.C. bei 21° C., 750,06 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 609 C.C. normal, gaben:

0,990 Grm. HO = 0,110 Grm. H und
2,398 Grm. CO_2 = 0,654 Grm. C.

Digitized by Google

Demnach enthielt 1 Liter dieses Gases:

0,1804 Grm. H und
1,0737 Grm. C,

während nach dem spec. Gew., C_4H_4 = 0,96978, ein Liter:

0,17922 Grm. H und
1,07467 Grm. C

enthalten müsste.

Das bei der Verbrennung erhaltene Wasser war vollständig neutral.

Kohlenoxydgas.

Diess Gas für sich allein im Apparat zu verbrennen, gelang mir nicht. Das Flämmchen konnte nicht im Brennen erhalten werden, es verlöschte bei der leisesten Bewegung. Desshalb stellte ich mir Gemische von bekanntem Gehalt aus Wasserstoff und Kohlenoxyd dar und verbrannte diese. Sowohl das aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnete Wasserstoffgas, als auch das aus der Kohlensäure berechnete Kohlenoxydgas stimmten mit dem bei dem Versuche verbrauchten gut überein.

1) Eine Mischung aus Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas im Verhältniss 1 : 10 Vol. gaben beim Verbrennen von 3412,6 C.C. bei 23° C., 757,96 Mm. Bar. und 50 Mm. Wasserdruck = 3067,5 C.C. normal

2,239 Grm. HO = 0,2488 Grm. H und
0,546 Grm. CO_2 = 0,1489 Grm. C.

	Ber.	Gef.
H	0,249 Grm.	0,2488 Grm.
C	0,149 „	0,1489 „

2) Ein anderes Gemenge wurde aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältniss 1 : 5 Vol. dargestellt.

2260 C.C. bei 20,5° C., 756,82 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 2053,9 C.C. normal, gaben

1,369 Grm. HO = 0,15211 Grm. H und
0,677 Grm. CO_2 = 0,18463 Grm. C.

	Ber.	Gef.
H	0,153 Grm.	0,1521 Grm.
C	0,184 „	0,1846 „

Leuchtgas.

Von den zahlreichen mit Leuchtgas ausgeführten Versuchen will ich hier nur einige Resultate anführen, ohne mich jedoch zur Zeit auf die naheliegenden Folgerungen einzulassen, welche sich aus derselben ergeben.

I.

Leuchtgas (Steinkohlengas) der Leipziger Gasanstalt am 31. Juli Vormittags der Röhrenleitung im chemischen Laboratorium entnommen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts aus der Ausströmungszeit ergab 0,435. Das Gas wurde bald nach dem Aufsammeln verbrannt. Der ganz unbedeutende Kohlensäuregehalt des Gases wurde vor der Verbrennung entfernt.

1695 C.C. bei 20° C., 751,6 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 1533 C.C. normal, gaben

1,662 Grm. HO = 0,1848 Grm. H und
1,987 Grm. CO_2 = 0,542 Grm. C.

Demnach würde ein Liter des Gases enthalten:

0,1205 Grm. H und
0,3535 Grm. C.

(Das am Nachmittag desselben Tages der Leitung entnommene Gas gab im Liter:

0,120 Grm. H und
0,351 Grm. C.)

Hierauf wurde eine gemessene Menge des übrigen Gases, um es von den schweren Kohlenwasserstoffen zu befreien, durch starke rauchende Schwefelsäure geleitet. Von den Säuredämpfen wurde es durch Kali befreit und in einem Gasometer aufgefangen, welches genau so wie das oben beschriebene eingerichtet war.

Die hierzu verwendete Säure wurde durch Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in kalt gehaltenes Vitriolöl erhalten. Um sie dem Gase mit recht grosser Oberfläche darzubieten, wurden Bimsteinstücken damit getränkt und das Gas durch die mit diesen gefüllten Röhren in einem sehr langsamen Strome geleitet.

Das Gas zeigte sich vollständig von den schweren Kohlenwasserstoffen befreit (decarburirt). Ein gemessenes Volumen wurde durch rauchende Schwefelsäure nicht mehr verändert. Das spec. Gew. des decarburirten Gases betrug 0,393.

6192,4 C.C. des Leuchtgases gaben 5832,8 C.C. decarburirtes Gas.

Es enthält demzufolge ein Liter des Leuchtgases 58,07 C.C. schwere Kohlenwasserstoffe.

Verbrennung des decarburirten Gases.

1706 C.C. bei 20° C., 752,3 Mm. B. und 63 Mm. Wasserdruck = 1546 C.C. normal, gaben

1,566 Grm. HO = 0,174 Grm. H und

1,558 Grm. CO_2 = 0,4249 Grm. C.

Demnach enthält ein Liter:

0,1125 Grm. H und

0,2748 Grm. C.

Bei einer zweiten Verbrennung desselben Gases gaben

1478 C.C. bei 20,6° C., 751,7 Mm. B. und 63 Mm. Wasserdruck = 1335 C.C. normal,

1,352 Grm. HO = 0,1502 Grm. H und

1,345 Grm. CO_2 = 0,36682 Grm. C,

demzufolge im Liter:

0,1124 Grm. H und

0,2748 Grm. C.

Ursprüngliches Gas enthielt im Liter:	Decarburirtes Gas enthält im Liter:
0,1205 Grm. H und	0,1125 Grm. H und
0,3535 Grm. C.	0,2748 Grm. C.

Es zeigt sich eine Differenz von 0,008 Grm. H und 0,0787 Grm. C und diess ist die Menge des in den 58,07 C.C. (die durch Schwefelsäure verschluckt wurden) enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs.

II.

Leuchtgas der Leipziger Gasanstalt am 7. August Vormittags der Leitung des Laboratorium entnommen.

1469 C.C. bei 19,9° C., 748,94 Mm. B. und 50 Mm. Wasserdruck = 1324,7 C.C. normal, gaben:

1,421 Grm. HO = 0,1579 Grm. H und
1,663 Grm. CO_2 = 0,45355 Grm. C.

Demzufolge würde ein Liter enthalten:

0,119 Grm. H und
0,3424 Grm. C.

(Gas an demselben Tage Nachmittags der Leitung entnommen, gab im Liter:

0,118 Grm. H und
0,3396 Grm. C.)

Auf dieselbe Weise mit rauchender Schwefelsäure behandelt, wie im vorigen Versuch, gaben

6474 C.C. Leuchtgas 6111,3 C.C. decarburirtes Gas.

Ein Liter Leuchtgas enthält demnach 56 C.C. schwere Kohlenwasserstoffe.

1819 C.C. des decarburirten Gases, das wie der Versuch zeigte, kein durch Schwefelsäure absorbirbares Gas enthielt, bei 20° C., 748,94 Mm. Bar. und 63 Mm. Wasserdruck = 1641,9 C.C. normal, gaben:

1,660 Grm. HO = 0,18444 Grm. H und
1,617 Grm. CO_2 = 0,441 Grm. C.

Diess entspricht im Liter:

0,112 Grm. H und
0,269 Grm. C (ein zweiter Versuch gab dieselben Zahlen)

während das ursprüngliche Leuchtgas:

0,119 Grm. H und
0,342 Grm. C

im Liter enthielt.

Die Differenz 0,007 Grm. Wasserstoff und 0,073 Grm. Kohlenstoff entspricht somit dem Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalte der 56 C.C. im Liter enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffe.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass das Leipziger Gas in seiner Zusammensetzung nur wenig schwankt, eine Thatsache, die sich schon früher bei vielfachen wiederholten Prüfungen durch den Erdmann'schen Gasprüfer ergeben hat.

Noch will ich eine Beobachtung anführen, die ich bei den Versuchen mit Leuchtgas machte, welche recht deutlich

die grössere Löslichkeit der schweren Kohlenwasserstoffe in Wasser zeigt und in Uebereinstimmung mit praktischen Erfahrungen darauf hinweist, dass Leuchtgas bei dergleichen Versuchen nicht längere Zeit über Wasser stehen darf. Am besten bedient man sich bei Aufbewahrung von Leuchtgas als Sperrflüssigkeit einer gesättigten Salzlösung.

Es wurde Leuchtgas am 17. Juni der Leitung entnommen und am anderen Tage untersucht.

Es ergab im Liter:

0,115 Grm. H und
0,322 Grm. C.

Am nächsten Tage zeigte es:

0,114 Grm. H und
0,320 Grm. C.

Mehrere (3 oder 4?) Tage darauf:

0,112 Grm. H und
0,313 Grm. C.

Eine ähnliche Abnahme gab das Gas vom 25. Juli, das ein spec. Gew. von 0,417 zeigte.

	Im Liter Grm. H:	Im Liter Grm. C:
Am 27. Juli	0,115	0,321
Am 29. Juli	0,114	0,312
Am 30. Juli	0,110	0,299

Am 31. Juli Nachmittags der Leitung entnommenes Gas gab an demselben Tage im Liter;

0,120 Grm. H und
0,351 Grm. C.

Am 6. August nur noch

0,119 Grm. H und
0,332 Grm. C.

XXXIX.

Beiträge zur Kenntniss des Indiums.

Von

Dr. Clemens Winkler.

Unter den neuen Metallen, deren Entdeckung im Laufe der jüngsten Jahre wir dem Spectroskop zu verdanken haben, ist das *Indium* dasjenige, dessen chemischer Charakter bis jetzt am wenigsten erforscht wurde.

In Erwägung dessen, halte ich es für statthaft, die Erfahrungen, welche ich bei Beschäftigung mit dem genannten Metalle während meiner Musestunden sammelte, der Oeffentlichkeit zu übergeben. Bin ich auch nur im Stande, Unvollkommenes und Lückenhaftes zu bieten, so wird mein Referat doch eine ohngefähre Charakteristik des Indiums geben, vor Allem aber Andere zu weiterem Forschen über dasselbe anregen. Ich hoffe und wünsche letzteres um so aufrichtiger, als Zeit und Verhältnisse mir eine gründliche, geregelte Weiterführung des Begonnenen nicht gestatten und ich mich vorläufig mit der Feststellung des Wenigen begnügen muss, was im Nachstehenden mitzutheilen ich mir erlaube.

I. Vorkommen des Indiums.

Das Indium scheint ein zeitweiliger, aber immerhin seltener Begleiter der Zinkblende zu sein, in welcher es jedenfalls in geschwefeltem Zustande vorhanden ist. Eigentliche Indiummineralien sind bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Soviel mir bekannt, hat man zur Zeit erst in einigen Zinkblenden Indium nachgewiesen: in derjenigen von Freiberg, deren spectralanalytische Untersuchung zur Entdeckung des neuen Metalls führte und in der schwarzen Blende von Breitenbrunn in Sachsen, dem *Christophit*, welchen ich, auf Veranlassung des Herrn Oberbergraths Breithaupt, analysirte und dabei einen Indiumgehalt von 0,0062 p.C. darin auffand. Dagegen war ich nicht im Stande, Indium in der dem Christophit verwandten, schwarzen Blende von Turcz in Ungarn nachzuweisen und ebensowenig entdeckte ich es im

schlesischen Galmei und dem daraus gewonnenen Zink und Cadmium. Endlich fand Böttger Indium im Flugstaube der Zinkröstöfen auf Juliushütte bei Goslar, in welcher Zinkerze aus dem Rammelsberge bearbeitet werden.

Während die Blenden das Indium jedenfalls als Schwefelmetall enthalten, fand Hoppe-Seyler dasselbe in anderer, nicht näher bestimmbarer Form in einem Wolframerz von unbekanntem Fundort und ferner im Wolfram von Zinnwald. Letzteres enthielt 0,0228 p.C. In *).

Ich habe im Laufe der Zeit viele Mineralien, allerdings ohne vorhergängige Concentration ihres etwaigen Indiumgehalts, vor den Spalt des Spectroskops gebracht, aber nie fand ich eines darunter, welches die gesuchte Reaction gegeben hätte. Es hat somit den Anschein, als ob das Vorkommen des Indiums in der Natur überhaupt ein sehr spärliches sei oder dass es in den meisten Fällen die Rolle eines schwer entdeckbaren Trabanten spiele.

II. Darstellung des Indiums.

Die Gewinnung des Indiums aus *Zinkblende* ist eine mühevolle und wenig lohnende Arbeit, wenn man genöthigt ist, dieselbe im Kleinen auszuführen. Schon die quantitative Bestimmung des Indiumgehalts einer Blende bietet mancherlei Schwierigkeiten, weil man, um ein richtiges Resultat zu erhalten, mehrere hundert Gramm zur Untersuchung verwenden muss. Dazu kommt, dass die bis jetzt als indiumführend bekannten Blenden einen erheblichen Eisengehalt besitzen, der nur mit Mühe von der verschwindend kleinen Menge vorhandenen Indiums getrennt werden kann.

Dagegen würde sich Zinkblende ganz gut zur Gewinnung von Indium eignen, wenn man dereinst in die Lage kommen sollte, dieses in grösserem Maassstabe zu produciren. Die zu verarbeitende Blende wird fein gepocht, oder besser, gemahlen und bei ganz dunkler Rothglühhitze vollständig abgeröstet. Das Röstgut enthält, neben viel schwefelsaurem Zinkoxyd, fast alles Indium als Sulfat, ausserdem aber nur wenige

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 247; dies. Journ. **100**, 381.

andere, lösliche Metallsalze. Beim Auslaugen derselben mit Wasser erhält man eine farblose, schwach eisenoxydulhaltige Lösung, aus welcher, bei Berührung mit Zink, besonders in der Siedhitze, alles Indium, nebst vorhandenem Kupfer, Cadmium, Blei u. s. w. metallisch abgeschieden wird. Der ausgelaugte Rückstand besitzt meist gelbe bis gelbbraune Farbe und besteht zur Hauptsache aus eisenhaltigem Zinkoxyd. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf Christophit von Breitenbrunn fiel derselbe sehr eisenreich aus, enthielt aber nur noch so wenig Indium, dass dasselbe in 500 Grm. Untersuchungsmaterial kaum nachgewiesen werden konnte.

Sollte das Indium jemals industrielle Bedeutung erhalten, so wäre dieser oder ein ähnlicher Weg wohl der zweckmässigste, grössere Mengen desselben nebenher zu gewinnen. Wäre es z. B. möglich, die Tausende von Centnern Zinkblende und zinkischer Erze, welche allein auf den Freiberger Hütten alljährlich zur Verarbeitung kommen, nach geeigneter Vorröstung, einem Auslaugprocess zu unterwerfen, welche Quantitäten des seltenen Metalls liessen sich daraus erhalten!

Die Vermuthung, dass diejenigen Producte, welche in der ersten Periode der Zinkdestillation übergehen, der *Zinkstaub*, das *Zinkgrau*, einen besonders hohen Indiumgehalt besitzen möchten, wie sie sich bekanntlich durch Reichthum an Cadmium auszeichnen, fand ich nicht bestätigt. Zinkgrau von den Muldner Hütten bei Freiberg enthielt 0,0131 p.C. Indium, während der Gehalt des daselbst erzeugten Zinks bekanntlich das Drei- bis Vierfache davon beträgt. Der Grund dieser Wahrnehmung liegt darin, dass Indium bei Weitem nicht so flüchtig ist, als man vermuthen könnte; das Nähere hierüber soll unten besprochen werden.

Für die Darstellung des Indiums im Kleinen ist bis jetzt das *Freiberger Zink* das beste Material geblieben. Dasselbe giebt, wie früher schon beschrieben, beim Auflösen in unzureichender, verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Kochen oder wochenlangem Stehenlassen der Flüssigkeit mit dem ungelöst verbliebenen Zink, einen schwammigen Rückstand von Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen und Indium. Derselbe beträgt gewöhnlich 2 p.C. des angewandten Zinks und ent-

hält 2 bis 2,5 p.C. In. So gaben z. B. 10 Kilogrm. Zink 208 Grm. Rückstand, aus denen wiederum 4,312 Grm. Indium erhalten wurden.

Zur Verarbeitung dieses Auflösrückstandes auf Indium habe ich mannichfache Wege eingeschlagen, die schneller oder langsamer zum Ziele führten und theilweise schon beschrieben worden sind. Es möge genügen, diejenige Methode hier mitzutheilen, welche ich schliesslich als die zweckmässigste erkannte.

Der Rückstand wird in einer geräumigen Porcellanschaale mit ohngefähr der gleichen Menge gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt und das Gemisch sich einige Zeit hindurch überlassen. Meist tritt sogleich starke Erhitzung ein, die sich in rapider Weise bis zur Verdampfung von Schwefelsäurehydrat steigert und zuletzt erstarrt das Ganze zu einer trocknen, bröckligen Masse von grauweisser Farbe. Diese wird in Thontiegel gefüllt und darin unter die kaum sichtbar glühende Muffel gebracht, woselbst sie verbleibt, bis der Schwefelsäureüberschuss beinahe abgeraucht ist und sich nur noch ein mässiges Dampfen zeigt. Der Inhalt der Tiegel besitzt nun vollkommen weisse Farbe; er wird zerrieben, in kaltes Wasser eingetragen und dieses, unter häufigem Umrühren, bis nahe zum Kochen erhitzt. Dabei gehen nur die Sulfate des Kupfers, Cadmiums, Zinks, Eisens und Indiums in Lösung, während das die Hauptmenge betragende schwefelsaure Bleioxyd ungelöst bleibt und einen schweren, feinpulvrigen Niederschlag bildet. Derselbe wird durch Auf- und Abgiessen von heissem Wasser völlig ausgewaschen und die gesammte Flüssigkeit filtrirt. Durch Versetzen derselben mit überschüssigem Ammoniak, in der von den Entdeckern angegebenen Weise, erhält man einen Niederschlag von eisenhaltigem Indiumoxyd, dem noch geringe Mengen Zink und Cadmium anhaften. Derselbe wird gut ausgewaschen, in der gerade hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure gelöst, das in der Lösung enthaltene Eisenoxyd durch schweflige Säure zu Oxydul reducirt und das Indium bei abgehaltener Luft durch kohlensauren Baryt ausgefällt. Will man es ganz eisenfrei haben, so muss letztere

Operation noch ein- oder auch noch mehrere Male wiederholt werden.

Sehr zweckmässig zur Befreiung des rohen Indiumoxyds von einem Eisengehalt ist auch das folgende Verfahren:

Die salzsaure Lösung des Oxyds wird mit der ohngefähr äquivalenten Menge reinem Chlornatrium versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Den fast neutralen Salzrückstand löst man in viel kaltem Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Es fällt hierbei das meiste Indium als Schwefelmetall (Niederschlag I). Das Filtrat, welches jetzt stark sauer reagirt, wird wieder zur Trockne gebracht, der Rückstand abermals in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es fällt ein fernerer, kleiner Theil reines Schwefelindium (Niederschlag II). Bei nochmaliger Wiederholung dieser Operation mit dem Filtrat fällt nur noch wenig gelbes Schwefelmetall (Niederschlag III) und in der Flüssigkeit ist, neben Eisenoxydul, das Indium nur noch spurenweise vorhanden. Man fällt daher letztere, nach vorhergegangener Oxydation, mit Ammoniak und giebt den Niederschlag (IV) einer späteren Bereitung bei. Als z. B. 8,8 Grm. eisenhaltiges Indiumoxyd in solcher Weise behandelt wurden, erhielt man aus

Niederschlag	I	6,77 Grm.	Indiumoxyd,
„	II	1,74 „	„
„	III	0,09 „	„
„	IV	0,18	indiumhaltiges Eisenoxyd.

Absolut frei von Eisen ist auch dieses Indiumoxyd noch nicht und um die letzten Spuren dieses überaus hartnäckig anhaftenden Metalls zu beseitigen, ist es nöthig, das soeben beschriebene Verfahren noch mehrmals zu wiederholen.

Um das in solcher Weise erhaltene Oxyd in Metall überzuführen, kann man mehrere Wege einschlagen. Reduction durch *Kohle* oder *kohlenstoffhaltige Flüsse* ist nicht zu empfehlen, weil dieselbe eine ziemlich hohe Hitze erfordert und der Punkt, bei welchem die Sauerstoffabgabe stattfindet, demjenigen nahe liegt, bei dem das Indium verdampft. Verluste sind daher in diesem Falle unvermeidlich.

Die Reduction des Indiumoxyds durch *Wasserstoffgas*, welche bei schwacher Glühhitze erfolgt, ist zwar auch mit einigem Verluste verknüpft, aber doch in solchen Fällen empfehlenswerth, wo man es mit verhältnissmässig geringen Mengen zu thun hat. Sie liefert das Metall in Form unzähliger kleiner Kügelchen, die, behufs ihrer Vereinigung, unter einer Decke von Cyankalium erhitzt werden müssen.

Wie die Entdecker schon mitgetheilt haben, brennt das aus dem Reductionsgefäss ausströmende Wasserstoffgas mit schön violblauer Flamme und diese Färbung lässt sich selbst dann nicht beseitigen, wenn man das Gas durch verdünnte Säuren streichen lässt. Ebensowenig erfolgt beim Erhitzen desselben eine Zersetzung. Fängt man aber dergleichen Gas über Wasser auf und lässt es mehrere Stunden in einer gesperrten Glocke stehen, so legen sich äusserst dünne, graue Häutchen an die Gefässwände an und lassen sich beim Umschwenken mit Hülfe des Sperrwassers abspülen. Sie bestehen aus metallischem Indium und nach ihrer Ausscheidung brennt das Gas ohne Farbe.

Sonderbar ist es, dass man kein blaubrennendes Gas erhält, wenn man ein compactes Stück Indium in Wasserstoff zum starken Glühen erhitzt. Es scheint, dass die Bildung der unzähligen kleinen Metallkügelchen, welche man bei der Reduction des Indiumoxyds beobachtet und welche dem Gase eine sehr bedeutende Oberfläche darbieten, die Ursache der auftretenden Indiumverdampfung ist. Denn, dass jenes blaubrennende Gas eine *chemische* Verbindung von Indium mit Wasserstoff sei, lässt sich kaum annehmen. Schon die Art und Weise der Entstehung spricht gegen eine solche Ansicht. Indiumhaltige Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelt mit Zink kein blaubrennendes Gas und ebensowenig erhält man ein solches beim Auflösen indiumhaltigen Zinks oder des Indiums selbst.

Hat man grössere Quantitäten Indiumoxyd zu reduciren, so dürfte folgende Methode die empfehlenswertheste sein:

Man schichtet das feingeriebene Oxyd mit ohngefähr dem gleichen Gewichte in dünne Scheiben geschnittenen *Natriums*, drückt das Gemenge fest in einen grossen Porcellan-

tiegel und bedeckt es mit einer starken Schicht von wasserfreiem Chlornatrium. Den Porcellantiegel setzt man hierauf in einen passenden Thontiegel, versieht diesen mit einen Deckel und bringt das Ganze unter die Muffel oder in einen Windofen. Anfangs giebt man schwaches Feuer, steigert aber die Hitze, sobald das knatternde Geräusch vorüber ist, allmählich bis zur mässigen Rothgluth. Sodann lässt man den Tiegel erkalten und schlägt ihn auf. Man findet das Chlornatrium geschmolzen und darunter einen einzigen grossen Regulus, welcher aus einer Verbindung von Indium mit Natrium besteht. Metallverdampfung ist nie zu bemerken.

Um den Regulus vom grössten Theile seines Natriumgehalts zu befreien, zerschlägt man ihn in kleinere Stücke, was bei seiner Sprödigkeit mit Leichtigkeit erfolgt, und wirft diese in kaltes Wasser. Sie entwickeln hierbei heftig Wasserstoffgas und lassen sich nach einiger Zeit zerdrücken. Dabei zeigt sich, dass sie aus lauter parallel an einander gelagerten Stängelchen von mattglänzender, grauer Farbe bestehen. Man wäscht dieselben wiederholt mit frischem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether, damit sie rasch abtrocknen. Hierauf erwärmt man sie in einem Porcellantiegel und übergiesst sie mit geschmolzenem Cyankalium, womit man sie noch einige Zeit erhitzt. Dadurch schmelzen sie aufs neue zu einem Regulus zusammen, der nun mit Wasser kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, aber noch immer einen erheblichen Natriumgehalt besitzt. Er hat vollkommen die Sprödigkeit und die Farbe von Arsennickel. Um aus dieser Verbindung den Natriumgehalt zu entfernen und das Indium rein zu erhalten, verfährt man folgendermassen:

In einem Porcellantiegel schmilzt man eine kleine Partie kohlensaures Natron ein, so dass der Boden desselben 1 bis 2 Mm. hoch davon bedeckt ist. Sodann nimmt man ein Stück des Regulus von nicht mehr als einem, höchstens zwei Gramm Gewicht in die Zange, hält es kurze Zeit über die Flamme, um es anzuwärmen und lässt es mitten in das geschmolzene Salz fallen. Sofort wird es flüssig und geräth in treibende, rotirende Bewegung, unablässig gelbe Natriumflammen ausstossend. Nach kurzer Zeit treten, ähnlich wie beim Blick

Digitized by Google

des Arsennickels auf Borax, Schüppchen von Indiumoxyd auf, die sich in immer grösserer Menge erzeugen und endlich den ganzen Metallspiegel mit einer Haut überziehen. In diesem Momente ist das Indium rein und frei von Natrium; man hebt den Tiegel von der Flamme, lässt ihn erkalten und nimmt den Regulus heraus. Er zeigt sich jetzt vollkommen dehnbar und lässt sich mit Leichtigkeit zu Blech walzen.

So bequem und gefahrlos die Reduction des Indiumoxyds auf diesem Wege vor sich geht, so bedenklich ist die des Chlorindiums durch Natrium. Als 15 Grm. wasserfreies Chlorindium mit 10 Grm. Natrium unter einer Kochsalzdecke über der Gasflamme erhitzt wurden, trat noch weit unter dem Glühpunkte eine Explosion, begleitet von lautem Knall, ein; der Tiegel wurde in tausend Splitter zertrümmert, die, nebst brennendem Indium und Natrium weit umher und bis in die entferntesten Ecken des Arbeitszimmers geschleudert wurden.

III. Eigenschaften des Indiums.

Die Eigenschaften des Indiums sind im Allgemeinen bereits von den Entdeckern mitgetheilt worden und eine nochmalige Aufzählung derselben dürfte überflüssig sein. Nur die noch vorhandenen Lücken sollen, soweit diess möglich, ergänzt werden.

Das Indium ist durchgängig dicht und homogen und niemals konnte krystallinische Structur an demselben wahrgenommen werden. Saugt man es in geschmolzenem Zustande in eine dünnwandige Glasröhre, so zersprengt es diese beim Erkalten nicht, wie es diejenigen leichtflüssigen Metalle thun, welche Neigung zum Krystallisiren haben, sondern es erstarrt ruhig und ohne merkliche Volumenveränderung darin.

Das specifische Gewicht des Indiums scheint bei der Bearbeitung des letzteren keine Veränderung zu erfahren. Ein geschmolzenes Stück Indium, 4,834 Grm. wiegend, hatte bei 16,8° C. das spec. Gew. von 7,421. Nach dem Hämmern im Stahlmörser wurde dasselbe zu 7,422 und nach dem Auswalzen zu dünnem Blech = 7,420 gefunden.

Der *Schmelzpunkt* des Indiums liegt sehr niedrig. Er wurde folgendermassen bestimmt:

Ein Streifen starken Indiumblechs von ohngefähr 12 Grm. Gewicht wurde um das Quecksilberende eines Thermometers gewickelt und das Ganze mittelst eines Korks im Innern einer Probirröhre befestigt. Diese wurde nun vertikal in ein Bad von geschmolzenem Paraffin gesenkt und die Erhitzung bis zum Schmelzen des Indiumblechs fortgesetzt. Als dieses eintrat, zeigte der Thermometer 176° C.

Obgleich leichter schmelzbar, so ist doch das Indium weit schwerer flüchtig, als Zink und Cadmium und es gelang mir nicht, dasselbe in Glasgefässen in der Wasserstoffatmosphäre zu destilliren. Während Cadmium, welches sich in einer Kugelröhre befand, durch welche ein Strom von Wasserstoffgas strich, sich schon bei dunkler, Zink sich bei heller Glühhitze verflüchtigen liess, bildete das Indium, selbst bei der Temperatur, in welcher die Röhre zusammenschmolz, ein glänzendes Metallbad, ohne dass sich im Austrittsrohr ein glänzender Spiegel oder sonst ein Merkmal von Verdampfung gezeigt hätte. Die Flamme des austretenden Gases nahm dabei, wie oben schon erwähnt wurde, keine blaue Farbe an und auch bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs liess sich diese nicht hervorrufen.

Unter den ihm verwandten Metallen, Zink und Cadmium ist Indium das elektronegativste, Zink das elektropositivste und die Stellung derselben in der elektrochemischen Spannungsreihe würde somit durch

$$- \text{In, Cd, Zn} +$$

ausgedrückt werden. Demgemäss wird Indium sowohl durch Zink, als durch Cadmium aus seinen Lösungen metallisch niedergeschlagen.

Schliesst man Bleche von Indium, Cadmium und Zink gemeinschaftlich in einen feuchte, kohlensäurehaltige Luft enthaltenden Raum ein, so oxydirt sich nur das Zink, während Indium und Cadmium blank bleiben. Entfernt man das Zink, so beginnt das Cadmium sich allmählich mit einer weissen Oxydhaut zu überziehen und der Metallglanz des Indiums verschwindet nicht; setzt man endlich dieses allein dem Einfluss von Wasser und Kohlensäure aus, so oxydirt es sich allerdings auch, aber entschieden langsamer als die anderen

beiden Metalle, vorausgesetzt, dass es rein ist. Eisenhaltiges Indium rostet nicht mit weisser, sondern mit gelber Farbe und die Oxydation scheint sich vorzugsweise auf das vorhandene Eisen zu erstrecken.

Die Lage der beiden *Linien*, welche das Indium und dessen Verbindungen vor dem Spectroskop gaben, ist bekannt; es sei nur noch erwähnt, dass sich, wenn man die Leuchtgasflamme mit einem Brenner vertauscht, aus welchem Wasserstoffgas *unter Druck* ausströmt, beim Einbringen von Indium in dessen Flamme nicht zwei, sondern vier Linien zeigen und zwar, ausser der violetten α Linie, drei blaue, von denen die schon bekannte, In β, die intensivste ist. Ich beobachtete dieselben schon vor Jahresfrist in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. Wunder in Chemnitz.

IV. Aequivalent des Indiums.

Das Aequivalent des Indiums wurde von den Entdeckern = 37,07 und 37,19 gefunden, während meine Bestimmungen die Zahl 35,918 ergaben.

Neuerdings nun wendete ich unter Anderem die Methode auf das Indium an, mit deren Hülfe ich vor einiger Zeit die Aequivalente von Kobalt und Nickel ermittelte und allerdings mit wesentlich anderem Erfolge.

0,4741 Grm. reinstes Indiummetall wurden mit völlig neutralem, mehrfach umkrystallisirten Natriumgoldchlorid bis zur vollkommnen Umsetzung behandelt. Das ausgeschiedene Gold wog 0,8205 Grm., woraus sich das Aequivalent zu 37,730 berechnet.

Bei einem anderen Versuche fällten 0,8445 Grm. In 1,4596 Grm. Au. Diess führt auf die Aequivalentzahl 37,800.

Um die Gewissheit zu erlangen, dass die Ursache der Differenz zwischen den jetzt und früher gefundenen Zahlen nicht in einer Fehlerhaftigkeit der Methode liege, schlug ich ausserdem nochmals das zuerst angewendete Verfahren ein. 1,124 Grm. reines Indium wurden in einem geräumigen Platintiegel mittelst Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade abgedampft und der Rückstand höchst vorsichtig so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben und reines

Indiumoxyd zurückgeblieben war. Dieses wog 1,3616 Grm., woraus sich In = 37,845 berechnet.

Bei gleicher Behandlung gaben ferner 1,0150 Grm. Indium 1,2291 Grm. Oxyd; demnach In = 37,879. Endlich wurden 0,6376 Grm. Indium in Salpetersäure gelöst und die Lösung in der Siedhitze mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet; hierauf wurde er sorgfältig vom Filter abgelöst, dieses für sich eingeäschert und das Ganze geglüht. Erhalten wurden 0,7725 Grm. InO, was dem Aequivalente In = 37,811 entspricht.

Die Zusammenstellung dieser Zahlen ergiebt

In = 37,730
37,800
37,845
37,879
37,811
37,813 im Mittel.

V. Verbindungen des Indiums.

A. Oxyde.

a) Indiumsuboxyd.

Setzt man Indiumoxyd einer gelinden Erhitzung im Wasserstoffstrome aus, so giebt es einen Theil seines Sauerstoffs ab und verwandelt sich in ein Suboxyd von deutlich ausgesprochenem Charakter und bestimmter Zusammensetzung.

Nimmt man die Erhitzung des Indiumoxyds in einer Kugelröhre vor, welche in erhitztes Paraffin eingesenkt ist, so bemerkt man, wenn die Temperatur auf 180 bis 190° gestiegen ist, eine Veränderung der Farbe in *Grün* oder *Blaugrün*, begleitet von erheblicher Wasserbildung. Erhöht man die Temperatur auf 220 bis 230°, so wird das Grün schmutzig und beginnt ins *Graue* überzugehen, setzt man endlich die Erhitzung über der Lampe bis auf ca. 300° fort, so nimmt das Oxyd tief *schwarze* Farbe an und die Wasserbildung hört auf. Sie beginnt jedoch plötzlich wieder, wenn man das Feuer bis zum schwachen Glühen der Röhre verstärkt; gleichzeitig aber treten aus der schwarzen Masse kleine silberglänzende Metallkügelchen heraus, das Volumen derselben vermindert

sich auffallend und wenige Augenblicke darnach ist vollkommene Reduction zu Metall eingetreten. In demselben Momente aber beginnt auch das austretende Wasserstoffgas *blau* zu brennen, ein deutliches Zeichen von Indiumverdampfung.

Der schwarze Körper, welcher sich bei ca. 300° bildet, ist *Indiumsuboxyd*. Es stellt ein leichtes, lockeres Pulver dar, welches, wenn es vor dem vollständigen Erkalten mit Luft in Berührung kommt, sich höchst pyrophorisch zeigt und sich, jedoch ohne sichtbares Erglimmen, sogleich wieder in gelbes Indiumoxyd verwandelt. Beim Schütteln mit Quecksilber giebt es an dieses kein Metall ab; von concentrirter Salpetersäure wird es, unter Stickoxydentwickelung, augenblicklich in salpetersaures Indiumoxyd übergeführt, dagegen äussern verdünnte Säuren anfangs nur schwache Wirkung auf dasselbe. Es hängen sich allmählich an die einzelnen Partikel Bläschen von Wasserstoffgas und nach und nach erfolgt vollständige Auflösung, ohne dass sich erkennen liesse, ob derselben eine Zerlegung des Suboxyds in Oxyd und Metall vorhergegangen sei.

Die Zusammensetzung des Indiumsuboxyds entspricht der Formel In_2O.

Die Untersuchung geschah dadurch, dass eine gewogene Quantität Indiumoxyd so lange in einem Strome reinen und trocknen Wasserstoffgases bis zu 300° erhitzt wurde, bis das Gewicht constant blieb. Dabei gaben 1,249 Grm. InO 1,141 Grm. In_2O.

		Ber.	Gef.
2In	75,6	90,44	90,34
O	8,0	9,56	9,66
In_2O	83,6	100,00	100,00

Wie oben gesagt wurde, ändert sich die Farbe des Indiumoxyds, vor dessen Uebergang in Suboxyd, in Grün oder Blaugrün und später in Grau um. Es stellte sich heraus, dass die derartig gefärbten Producte Verbindungen von Oxyd mit Suboxyd sind. Ich lasse es jedoch dahingestellt, ob dieselben in der That nach stöchiometrischen Verhältnissen erfolgen, oder ob die Formelaufstellungen, welche ihre Analysen zulassen, auf Rechnung des Zufalls zu setzen sind.

Als 9,179 Grm. Indiumoxyd längere Zeit in der Wasserstoffatmosphäre auf 190—200° erhitzt wurden, war die Farbe der angewendeten erbsengrossen Stücken bis in den Kern hinein gleichmässig grün geworden. Dabei hatte sich das Gewicht auf 8,946 Grm. vermindert. Hieraus berechnet sich die Formel In_7O_6 oder $5InO + In_2O$, welche verlangt

		Ber.	Gef.
7In	264,6	84,64	84,68
6O	48,0	15,36	15,32
$5InO + In_2O$	312,6	100,00	100,00

Der Uebergang vom Grün nach Grau erfolgt bei etwas höherer Temperatur, ohngefähr bei 230°. Als 1,0127 Grm. Indiumoxyd im Wasserstoffstrom dieser Hitze ausgesetzt wurden, sank ihr Gewicht auf 0,9785 Grm. und hiernach könnte man der grauen Verbindung die Formel In_6O_5 oder $4InO + In_2O$ beilegen:

		Ber.	Gef.
6In	226,8	85,00	85,41
5O	40,0	15,00	14,59
$4InO + In_2O$	266,8	100,00	100,00

Sowohl die grüne, als die graue Verbindung theilen mit dem Indiumsuboxyd die Eigenschaft, sehr pyrophorisch zu sein. Beim leisesten Erhitzen an der Luft verwandeln sie sich in gelbes Indiumoxyd.

Ob übrigens die auffallende grüne oder bläuliche Färbung, welche das Indiumoxyd beim Erhitzen in reducirenden Gasen annimmt, wirklich der dabei entstehenden Verbindung eigenthümlich und ob sie nicht die Folge eines geringen Eisengehaltes ist, möchte durch das oben Gesagte noch nicht zweifellos dargethan sein. Denn es besitzt diese Färbung nicht immer die gleiche Intensität und Nüance. Zuweilen ist das Grün beinahe von der Tiefe des grünen Ultramarins, oft aber auch ganz blass, lauchartig. Als einst eine Quantität Indiumoxyd von mehr als 10 Grm. in einem grossen Porcellantiegel mit Gaszuführungsrohr über der Weingeistlampe im Wasserstoffstrome erhitzt wurde, um sie zu Metall zu reduciren, zeigte sich nach Beendigung des Versuchs, dass die Hitze zur völligen Reduction des Oxyds nicht ausgereicht hatte. Zwar fanden sich am Boden einige Metallkugeln und

darüber eine Schicht Suboxyd vor; der grösste Theil des Oxyds aber bildete Stücken von gleichmässig *lichtblauer* Farbe, die schwach gebläuter Stärke ähnelten. Es war dieses Oxyd von grösster Reinheit und die Untersuchung liess es zweifelhaft, ob wirklich Spuren von Eisen darin vorhanden seien oder nicht. Erhitzte man die bläulichen Stücken an der Luft, so verschwand das Blau und an seiner Stelle kam die dem Indiumoxyd eigenthümliche erbsgelbe Farbe zum Vorschein.

b) Indiumoxyd.

Erhitzt man Indium bis wenige Grade über seinen Schmelzpunkt, so bildet es ein blankes Metallbad, ohne dass sich Oxydation bemerklich macht. Steigert man die Temperatur, so entstehen graue Häute von Suboxyd, die bei noch weiter gehender Erhitzung die Regenbogenfarben durchlaufen und endlich gelb werden. Tritt lebhaftes Glühen ein, so verbrennt das Indium mit violblauer Flamme und braunem Rauch zu Indiumoxyd, welches die Tiegelwände gelb beschlägt. Dasselbe ist stets dicht und schwer und zeigt niemals die flockige Beschaffenheit der bei der Verbrennung von Zink entstehenden *lana philosophica*.

Von Säuren wird das Indium leicht aufgelöst und es verhält sich gegen dieselben dem Cadmium ähnlich. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entbindet es ziemlich langsam Wasserstoffgas, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich, zumal beim Erwärmen, schnell und unter starker Gasentwickelung auf und auch mit kalter, *concentrirter* Schwefelsäure giebt es Wasserstoffgas, während wasserfreies schwefelsaures Indiumoxyd sich als dichtes, schweres Pulver abscheidet. Salpetersäure löst das Indium in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas; Essigsäure ist ohne Wirkung und ebensowenig übt kochende, concentrirte Kalilauge eine solche darauf aus.

Durch Glühen des Hydrats erhalten, bildet das Indiumoxyd erbsgelbe Stücken von verschiedener Beschaffenheit, je nach den Umständen, unter denen jenes gefällt worden war. Meist sind die Stücken leicht zerreiblich, matt und undurch

sichtig; zuweilen sind sie durchscheinend, hornig, hart und von dicht honiggelber Farbe.

Da es äusserst schwierig ist, das Indiumoxyd absolut eisenfrei darzustellen, so lässt sich, wie beim Suboxyd, auch hier die Frage aufwerfen, ob die Gelbfärbung demselben in der That eigenthümlich sei. Sicher ist, dass die gelbe Farbe des Oxyds, je nach der Höhe oder der Geringfügigkeit seines Eisengehalts, an Intensität gewinnt oder verliert. Eine Partie strohgelbes Indiumoxyd mit einem Eisengehalte von 0,81 p.C. wurde z. B. behufs weiterer Reinigung in Salzsäure gelöst, die Lösung, unter Zusatz von Chlornatrium, bei 100° zur Trockne gebracht, der Rückstand in viel Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das vollkommen ausgewaschene Schwefelindium wurde wieder gelöst und überhaupt, in gleicher Weise wie das Indiumoxyd, noch sechsmal behandelt. Etwaigen Verunreinigungen durch eisenhaltigen Staub, Filtrirpapier u. s. w. wurde auf das Sorgfältigste vorgebeugt. Von jeder Fällung wurde eine Probe zurückbehalten und diese in Indiumoxyd übergeführt. Beim nachherigen Vergleichen der sämmtlichen Proben stellte sich heraus, dass die Farbe des Indiumoxyds nach jeder Fällung etwas, wenn auch um weniges heller geworden war. Das Endproduct erschien nur noch blass erbsgelb, zeigte sich aber frei von Eisen, während namentlich in den zuerst erhaltenen Proben noch Spuren dieses Metalls nachgewiesen werden konnten. Besitzt also, wie es hiernach scheint, Indiumoxyd wirklich gelbe Farbe, so ist dieselbe doch jedenfalls *ganz licht* und man kann bei dunkelgelben Ansehen des Präparats einen Eisengehalt desselben sicher voraussetzen.

Beim jedesmaligen Erhitzen des Indiumoxyds wird seine Farbe dunkler und in der Glühhitze erscheint sie rothbraun.

Schmelzbar und flüchtig scheint Indiumoxyd nicht oder nur sehr schwierig zu sein. Einige Grammen desselben im Platintiegel dreistündiger, heftiger Weissglühhitze ausgesetzt, verloren weder an Gewicht, noch zeigte sich ihr Ansehen verändert.

Die Zusammensetzung des Indiumoxyds wurde durch

Oxydation reinen Metalls mittelst Salpetersäure und Ueberführung des salpetersauren Salzes in Oxyd ermittelt. Letzteres geschah entweder durch Zerlegung mit Ammon oder durch vorsichtiges Glühen. Dabei gaben

1) 0,6376 Grm. Indium 0,7725 Grm. Indiumoxyd;
2) 1,0150 Grm. Indium 1,2291 Grm. Indiumoxyd;
3) 1,1240 Grm. Indium 1,3616 Grm. Indiumoxyd.

			Gef.		
		Ber.	1.	2.	3.
In	37,8	82,53	82,54	82,59	82,55
O	8,0	17,47	17,46	17,41	17,45
InO	45,8	100,00	100,00	100,00	100,00

Durch Kohlenstoff, Wasserstoff und Natrium wird das Indiumoxyd, wie schon beschrieben, zu Metall reducirt.

Das Indiumoxyd besitzt bedeutende Verwandtschaft zu den Säuren und beim Zusammenbringen mit denselben tritt gemeiniglich Erhitzung ein. Die Indiumsalze sind zum grössten Theil in Wasser löslich, schmecken unangenehm metallisch und besitzen keine Farbe, falls die Säure nicht gefärbt ist. Ihr Verhalten gegen die gebräuchlichsten Reagentien ist folgendes:

Ammoniak: Weisse Fällung im Ueberschuss unlöslich.

Kali und Natron: Weisse Fällung im Ueberschuss löslich, Lösung sich aber bald wieder trübend.

Kohlensaures Ammoniak: Weisser, gallertartiger Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, beim Kochen der Lösung unter Kohlensäureentwickelung wieder ausfallend.

Kohlensaures Natron: Weiss, gallertartig, im Ueberschuss unlöslich.

Zweifach kohlensaures Natron: Weiss, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Die Entstehung des Niederschlags ist von Kohlensäureentwickelung begleitet.

Kohlensaurer Baryt: Weisser Niederschlag. Fällung vollständig.

Phosphorsaures Natron: Weisser, voluminöser Niederschlag, im Aetzkali löslich, die Lösung sich bald trübend.

Schwefelwasserstoff scheidet aus neutralen oder essig-

sauren Lösungen alles Indium als gelbes Schwefelmetall aus. Stark saure Lösungen, Mineralsäuren enthaltend, bleiben unverändert. Aus alkalischen Lösungen fällt das Schwefelindium mit weisser Farbe.

Schwefelammonium: Weisser, voluminöser Niederschlag.

Oxalsäure fällt nur aus concentrirten, neutralen Lösungen ein weisses Krystallpulver. Fällung unvollständig.

Ferrocyankalium: Weisse Fällung.

Ferridcyankalium: Keine Veränderung.

Galläpfeltinctur: Keine Veränderung.

Einfach chromsaures Kali: Gelber Niederschlag.

Zweifach chromsaures Kali: Keine Fällung.

c) Indiumoxydhydrat.

Ammoniak bringt in Indiumlösungen einen weissen Niederschlag von Oxydhydrat hervor. Je nach den Umständen, unter welchen die Fällung erfolgt, ist die äusserliche Beschaffenheit desselben eine verschiedene. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so erscheint das Präcipitat voluminös und gallertartig, ähnlich dem Thonerdehydrat; gleich diesem trocknet es an der Luft zu weissen, hornigen, durchscheinenden Stücken zusammen, welche beim Glühen ein hartes, halbdurchsichtiges Oxyd von lichtgelber, zuweilen auch völlig weisser Farbe liefern.

Erhitzt man dagegen die Indiumlösung, vor dem Zusatz des Ammoniaks, bis nahe zum Kochen und erhält sie nach vollbrachter Fällung noch einige Zeit in dieser Temperatur, so verliert der anfangs gelatinöse Niederschlag das Drei- bis Vierfache an Volumen und wird schwer und dicht. Er setzt sich dann, bis auf eine schwache Trübung der überstehenden Flüssigkeit, rasch ab, filtrirt sich gut und wäscht sich leicht aus; nach dem Trocknen bildet er weisse, leicht zerreibliche Stücken, welche beim Glühen ein erbsgelbes, mildes und nicht durchscheinendes Oxyd liefern.

Die Zusammensetzung des *lufttrocknen* Hydrats ist 5InO,6HO.

0,9834 Grm. desselben gaben beim Glühen 0,7960 Grm. InO.

		Ber.	Gef.
5InO	229,0	80,92	80,94
6HO	54,0	19,08	19,06
5InO,6HO	283,0	100,00	100,00

Trocknet man das Indiumoxydhydrat bei 100°, so entsteht die Verbindung InO,HO.

4,0442 Grm. derselben hinterliessen beim Glühen 3,3942 Grm. InO.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	83,58	83,93
HO	9,0	16,42	16,07
InO,HO	54,8	100,00	100,00

Die Abgabe des Wassers erfolgt schon bei gelindem Erhitzen des Indiumoxydhydrats unter gleichzeitiger Gelbfärbung des Rückstandes.

B. Salze des Indiums.

Die Salze, welche sich beim Zusammentritt des Indiumoxyds mit Säuren bilden, sind nur wenig von mir untersucht worden. Sie scheinen im Allgemeinen geringe Neigung zum Krystallisiren zu besitzen, was beim Arbeiten mit verhältnissmässig kleinen Mengen ihre Reindarstellung sehr erschwert.

a) Schwefelsaures Indiumoxyd.

Indium und Indiumoxyd lösen sich leicht in Schwefelsäure, sowohl in concentrirter, wie in verdünnter. Das Metall entwickelt, wie schon oben erwähnt wurde, mit Schwefelsäure von 66° Wasserstoff, während Zink und Cadmium bekanntlich von solcher in der Kälte nicht angegriffen werden.

Als eine saure Auflösung von schwefelsaurem Indiumoxyd, ca. 50 Grm. festes Salz enthaltend, abgedampft wurde, schieden sich nach der Verjagung des meisten Wassers, kleine, weisse, undurchsichtige Krystalle ab, an denen eine bestimmte Form nicht zu erkennen war und die, als sie aus der wässerigen Lösung umkrystallisirt werden sollten, sich nicht wieder bildeten. Wahrscheinlich bestehen dieselben aus wasserfreiem schwefelsauren Indiumoxyd; eine Analyse war wegen anhaftender überschüssiger Säure nicht richtig ausführbar.

Rauchte man den Schwefelsäureüberschuss ab, so ver-

blieb eine weisse Salzmasse, die sich leicht in Wasser löste. Die Lösung war weder durch Concentriren, noch durch Erkälten oder wochenlanges Stehenlassen über Schwefelsäure zum Krystallisiren zu bringen. Es bildete sich ein zäher Syrup, der sich mit der Zeit immer mehr verdickte, ohne indess völlig hart und fest zu werden. War durch gelindes Glühen alle überschüssige Säure entfernt worden, so erhielt man statt des Syrups eine gummiähnliche Masse.

Beim allmählichen Erhitzen dieses Salzes auf vielleicht 250 bis 300° bläht sich dasselbe unter schwachem Geräusch zum ohngefähr zwanzigfachen Volumen auf und stellt schliesslich einen schneeweissen, äusserst zarten Schaum dar, der beim Lüften des Tiegeldeckels in lebhaftes Rauschen und Knistern geräth.

0,6130 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten bei der Fällung mit Ammon 0,2900 Grm. InO.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	53,38	52,70
SO_3	40,0	46,62	47,30
InO,SO_3	85,8	100,00	100,00

In Wasser löst sich wasserfreies schwefelsaures Indiumoxyd unter Erhitzung auf. Als 1,134 Grm. desselben in Lösung gebracht, diese im Wasserbade abgedampft und der gummiartige Rückstand bis zu constantem Gewicht bei 100° getrocknet worden war, erhielt man 1,486 Grm. wasserhaltiges schwefelsaures Indiumoxyd.

		Ber.	Gef.
InO,SO_3	85,8	76,07	76,31
3HO	27,0	23,93	23,69
$InO,SO_3 + 3HO$	112,8	100,00	100,00

Das schwefelsaure Indiumoxyd verträgt schwache Glühhitze ohne Zersetzung; erhöht man die Temperatur, so färbt es sich vorübergehend gelb und es entstehen basische Salze, welche sich nicht mehr klar in Wasser lösen. Bei starker Glühhitze wird alle Schwefelsäure ausgetrieben und es verbleibt reines Indiumoxyd.

b) Salpetersaures Indiumoxyd.

Indium löst sich rasch, doch nicht stürmisch in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Aus der eingeengten sauren Lö-

sung setzen sich leicht lange Säulen und Nadeln, büschelförmig zusammengehäuft oder in concentrischer Gruppirung ab. Dagegen ist die neutrale Lösung des Salzes nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen; im Exsiccator zur Syrupsconsistenz verdampft, bilden sich darin Zusammenschichtungen dünner Lamellen, die sehr zerfliesslich sind und sich beim Stehen an freier Luft bald wieder in der Mutterlauge auflösen. Auch absoluter Alkohol nimmt sie reichlich auf.

1,821 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Krystalle wurden durch Glühen in Indiumoxyd verwandelt. Man erhielt 0,670 Grm. InO.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	36,12	36,80
NO_5	54,0	42,59	43,40
3HO	27,0	21,29	19,80
$InO,NO_5 + 3HO$	126,8	100,00	100,00

Längere Zeit der Temperatur von 100° ausgesetzt, gab das Salz 2 Atome seines Wassergehalts ab und verwandelte sich in $InO,NO_5 + HO$.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	42,09	41,61
NO_5	54,0	49,64	49,07
HO	9,0	8,27	9,32
$InO,NO_5 + HO$	108,8	100,00	100,00

Versucht man das letzte Atom Wasser durch schwaches Erhitzen des Salzes über der Lampe auszutreiben, so entweicht gleichzeitig ein Theil der Salpetersäure und es entsteht *basisch salpetersaures Indiumoxyd.* Dieses bildet beim Zusammenrühren mit Wasser eine milchige Emulsion, die sich nur sehr langsam abklärt und auch trübe durchs Filter geht. Bei schwacher Glühhitze wird alle Säure ausgetrieben und es bleibt erbsgelbes Indiumoxyd.

c) Oxalsaures Indiumoxyd.

Beim Vermischen neutraler und concentrirter Indiumlösungen mit wässeriger Oxalsäure oder oxalsauren Alkalien fällt allmählich ein weisses Pulver nieder, welches sich theilweise in kleinen Kryställchen an die Gefässwände anlegt und aus oxalsaurem Indiumoxyd besteht. Die Fällung ist, auch nach langem Stehen in der Kälte, eine unvollständige.

In kaltem Wasser ist das oxalsaure Indiumoxyd schwer löslich; leichter löst es sich in kochendem und fällt dann beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen wieder zu Boden. Beim gelinden Erhitzen unter Luftabschluss entwickelt es Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure, sich in sammtschwarzes Indiumsuboxyd verwandelnd; beim Glühen in Wasserstoffgas bildet sich Metall in grossen, allmählich zusammenfliessenden Tropfen und es ist dabei keine Indiumverflüchtigung und Blaufärbung der Wasserstoffflamme wahrzunehmen.

0,3125 Grm. des Oxalats gaben nach der Zerlegung durch Ammoniak 0,1418 Grm. = 45,37 p.C. InO.

0,510 Grm. des Salzes in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit übermangansaurem Kali titrirt, verbrauchten 23,3 C.C. Chamäleon, von dem 1 C.C. 7,8 Mgrm. $\dot{O}$ entsprach = 35,63 p.C. $\dot{O}$.

Der Wassergehalt wurde aus der Differenz berechnet.

		Ber.	Gef.
InO	45,8	45,89	45,37
C_2O_3	36,0	36,08	35,63
2HO	18,0	18,03	19,00
$InO,C_2O_3 + 2HO$	99,8	100,00	100,00

C. Schwefelindium.

Geschmolzener Schwefel und flüssiges Indium kann man bei 200° zusammenrühren, ohne dass Verbindung erfolgt. Dieselbe geht unter Feuererscheinung erst dann vor sich, wenn die Hitze dem Glühpunkte nahe kommt. Beim Erhitzen von Indiumoxyd mit Schwefel erhält man ebenfalls Schwefelindium.

Das auf trocknem Wege erzeugte Sulfuret besitzt braune Farbe und scheint vollkommen unschmelzbar und feuerbeständig zu sein.

Erhält man ein Gemenge von feingepulvertem Indiumoxyd, Schwefel und kohlensaurem Natron einige Zeit bei Rothglühhitze in Fluss und laugt die langsam erkaltete Masse mit heissem Wasser aus, so bekommt man Schwefelindium in *krystallisirtem* Zustande. Es bildet dann gelbe, glänzende

Schuppen, die dem Musivgold ähneln, aber einen Stich ins Grüne besitzen.

1,122 Grm. der krystallisirten Verbindung gaben 0,9591 Grm. InO = 70,55 p.C. In.

		Ber.	Gef.
In	37,8	70,26	70,55
S	16,0	29,74	29,45
InS	53,8	100,00	100,00

Auf nassem Wege lässt sich Schwefelindium durch Versetzen von Indiumlösungen mit Schwefelalkalimetallen und unter gewissen Umständen auch durch Behandlung derselben mit Hydrothion darstellen. Letzteres bewirkt die Fällung ganz oder theilweise.

a) In *essigsaurer* Lösung. Die Ausscheidung erfolgt auch bei stark vorwaltender Säure vollständig.

b) In den Lösungen von Indiumsalzen mit mineralischer Säure, wenn dieselben entweder *neutral* oder nur *schwach sauer* sind. Erstere werden vollkommen, letztere oft nur partiell zerlegt.

5 Grm. Indium wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade zur völligen Trockne gebracht, das Salz in reinem Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit bis auf $^1/_2$ Liter verdünnt. Dieselbe wurde sodann mit wechselnden Mengen Chlorwasserstoffsäure von 1,15 spec. Gew. und Wasser versetzt und mit Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung behandelt. Es ergab sich Folgendes:

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + — C.C. HCl, vollständige Fällung.

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + 1 C.C. HCl, unvollständige Fällung.

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + 2,5 C.C. HCl, keine Fällung.

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + 5 C.C. HCl, keine Fällung.

10 C.C. Lösung (= 0,1 Grm. In) + 50 C.C. Wasser + 10 C.C. HCl, keine Fällung.

c) In Indiumlösungen mit überschüssiger Mineralsäure bei *hinreichender* Verdünnung.

Der die Fällung verhindernde Einfluss der Säure wird abgeschwächt oder auch ganz aufgehoben durch Zusatz gehöriger Quantitäten von Wasser. Verschiedene Portionen obiger Indiumlösung (mit 0,1 Grm. In in 10 C.C.) mit bestimmten, unter sich gleichen Mengen Säure versetzt, verhielten sich bei geringem oder grösserem Wasserzusatz wie folgt:

10 C.C. Lösung + 2,5 C.C. HCl + 100 C.C. HO, keine Fällung.

10 C.C. Lösung + 2,5 C.C. HCl + 200 C.C. HO, vollständige Fällung.

10 C.C. Lösung + 2,5 C.C. HCl + 300 C.C. HO, vollständige Fällung.

Die Fällung tritt also noch ein, wenn auf 1 Theil Indium, bei Gegenwart von 30 Th. concentrirter Salzsäure, mindestens 2000 Th. Wasser vorhanden sind. Demgemäss trübt sich eine saure, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Indiumlösung, wenn man sie verdünnt, durch Ausscheidung von gelbem Schwefelmetall.

Die Farbe des auf nassem Wege erzeugten Schwefelindiums kann eine sehr verschiedene sein. Aus neutralen oder schwach mineralsauren Lösungen niedergeschlagen, erscheint es feurig gelb, dem Schwefelcadmium ähnlich; aus essigsaurer Lösung fällt es heller, citronen- oder eigelb; übersättigt man ein gelöstes Indiumsalz mit kohlensaurem Ammoniak bis zur Wiederauflösung des gebildeten Niederschlags *) und leitet in die Flüssigkeit Hydrothiongas, so wird alles Indium als schneeweisses Schwefelmetall abgeschieden.

Schwefelammonium bewirkt ebenfalls einen weissen Niederschlag, der jedoch nach dem Auswaschen und Trocknen gelb wird, auch dann, wenn man letzteres über Schwefelsäure

*) Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die Trennung des Indiums von Eisen durch Uebersättigen der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak nicht gelingt. Alles Eisenoxyd wird mit gelöst. Reines Eisenchlorid, mit überschüssigem kohlensauren Ammon versetzt, giebt ebenfalls eine klare, gelbe Lösung. Diese Thatsache widerspricht den Angaben der meisten Lehrbücher, nach welcher Eisenoxydhydrat in überschüssigem kohlensauren Ammon unlöslich sein soll.

bewerkstelligt. Ob dieses weisse Schwefelindium vielleicht ein Sulfhydrat ist, liess sich desshalb nicht nachweisen.

Kocht man gelbgefärbtes Schwefelindium mit mehrfach Schwefelammonium, so wird es ebenfalls weiss und löst sich theilweise auf. Die Lösung entsteht jedoch nicht unter allen Umständen und scheint sehr wenig Beständigkeit zu besitzen. Filtrirt man kochendheiss, so trübt sich das Filtrat beim Erkalten und Schwefelindium scheidet sich als weisser, voluminöser Niederschlag ab.

Versucht man das ungelöst auf dem Filter Verbliebene auszuwaschen, so geht es mit durch die Poren des Papiers und zuletzt ist alles Schwefelindium vom Filter verschwunden.

Das getrocknete Schwefelindium bildet gelbe oder braune Stücke. Erhitzt man diese an der Luft, so verbrennen sie zu Indiumoxyd und zwar erfolgt die Oxydation bis in den innersten Kern hinein. Glüht man abgeröstetes Schwefelindium mit kohlensaurem Natron, und Salpeter, um ihm den gewöhnlich anhaftenden Schwefelgehalt zu entziehen, und kocht die Masse mit Wasser aus, so bildet sich ein weisses Pulver von Indiumoxyd, welches beim Auswaschen mit durch die Poren des Filters geht, so dass man eine Emulsion erhält, die sich erst nach Tagen abklärt.

D. Chlorindium.

In Chlorgas gebracht, verliert das Indium seinen Metallglanz und überzieht sich mit einer weissen Haut.

Im Chlorstrome gelinde erwärmt, schmilzt das Metall plötzlich zu einer pechbraunen Masse, die sogleich anfängt, Nebel von Chlorindium auszustossen. Ich habe nicht Zeit finden können, diese braune, flüssige Substanz zu untersuchen; möglicherweise ist sie eine niedrigere Chlorverbindung, vielleicht dem Indiumsuboxyd entsprechend. Bei stärkerem Erhitzen, bis zum beginnenden Glühen, verbrennt die braune Masse, unter Entwicklung von gelbgrünem Lichte, zu einem weissen Rauch von Chlorindium, welches sich zur Hauptsache dicht neben der erhitzten Stelle zu Krystallblättern verdichtet, die sich durch die Flamme weiter treiben lassen.

Reines Chlorindium ist schneeweiss, doch färbt es schon

ein geringer Eisengehalt gelb. Es bildet voluminöse Zusammenhäufungen von zarten, weichen Blättern, welche sich dicht zusammendrücken lassen. Bei angehender Glühhitze verflüchtigen sie sich, ohne vorher zu schmelzen. Nimmt man die Sublimation in lufthaltenden Gefässen vor, so erfolgt sie nicht vollständig, sondern es bleibt ein weisser Rückstand von *Indiumoxychlorid*.

Zu Wasser hat das Chlorindium ausserordentlich starke Verwandtschaft. Es löst sich darin unter lautem Zischen und heftiger Erhitzung und in feuchter Luft zerfliesst es rasch. Seine wässerige Lösung lässt sich im Wasserbade unzersetzt verdampfen; nimmt man aber das Eintrocknen bei höherer Temperatur vor, so tritt leicht Zersetzung und Bildung von Oxychlorid ein und das Salz löst sich dann nicht mehr klar in Wasser auf. Die wässerige Lösung des Chlorindiums krystallisirt schwierig, doch scheint dasselbe mit den Chloralkalimetallen gut krystallisirbare Doppelverbindungen zu bilden, deren Untersuchung jedoch unterbleiben musste.

Chlorindium besitzt die Formel InCl. 0, 2545 Grm. des frisch sublimirten Salzes gaben, in Wasser gelöst, mit Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat gefällt, 0,4990 AgCl = 48,46 p.C. Cl. Aus dem vom überschüssigen Silbersalz befreiten Filtrat ward das Indiumoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Es wog 0,1566 Grm. = 50,78 p.C. In.

		Ber.	Gef.
In	37,8	51,57	50,78
Cl	35,5	48,43	48,46
InCl	73,3	100,00	99,24

Nicht minder leicht, wie mit Chlor, verbindet sich das Indium mit Jod und Brom. Da die dabei entstehenden Producte jedoch nur oberflächlich von mir untersucht werden konnten, so unterlasse ich es, nähere Mittheilungen darüber zu machen und schliesse meinen Bericht mit dem Wunsche, dass dem Indium und seinen Verbindungen auch von anderer Seite recht bald die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt werden möge.

XL.

Die Bronzefarben, mit Bezug auf die internationale Ausstellung in Paris im Jahre 1867.

Von

Prof. Dr. Rudolf Wagner.

Der Abfall der Metalle und Metalllegirungen beim Metallgoldschlagen, die sogenannte Schawine oder der Schabig, wird zur Bereitung von Farben benutzt. Auf dieser Grundlage beruht der Bestand eines speeifisch bayerischen Gewerbszweiges, nämlich die *Fabrikation der Bronzefarben,* welche in einer Reihe von grösseren und kleineren Etablissements in Nürnberg und Müncheu, und einer noch grösseren Anzahl in Fürth (14) ausgeübt wird. Die Geschichte der Entwicklung der Bronzefabrikation ist nicht ohne Interesse. Bis gegen das Jahr 1750 wurden die Abfälle der Metallschlägerei nicht weiter verwendet, sondern unter das Kehricht geworfen, bis ein Maurer in Fürth, Namens Andreas Huber, den glücklichen Gedanken fasste, diese Abfälle auf einem Reibsteine abzureiben und als Metallpulver zu verkaufen. Ein Fabrikant von Goldpapier, Martin Holzinger, verbesserte Huber's Verfahren und brachte es endlich dahin, durch ein geregeltes Erhitzen dem Bronzepulver mehrere Farben zu ertheilen. So blieb es mehrere Jahre, bis 1781 der Metallschläger Conrad Pickel in Fürth in Verbindung mit dem Franzosen Courrier ein goldähnliches Bronzepulver darstellte. Gleichwohl war dieses Fabrikat noch wenig gesucht und fast ohne Werth, denn gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts wurde das Pfund Bronzefarbe noch zu 1 fl. verkauft, während die Schawine um 15 kr. das Pfund zu haben war. Erst nachdem es den Bemühungen der Fürther und Nürnberger Fabrikanten gelungen war, die Bronze in allen Farben, mit Ausnahme der hellblauen, darzustellen, kamen die Bronzepulver in Aufnahme und verbreitete sich deren Fabrikation in Bayern, Westphalen, Frankreich (namentlich dem Elsass) und in England. Der Verkaufswerth der in Bayern jährlich produeirten

Bronzefarben, die einen wichtigen Ausfuhrartikel nach Frankreich bilden, beläuft sich auf 500,000 fl.

In Folge des vermehrten Verbrauches der Bronzefarben genügte die bei der Fabrikation des Gold- und Silberschaumes (oder der Metallschlägerei) abfallende Schawine nicht mehr und man war genöthigt, die zur Bronzefarbenbereitung erforderlichen Metallblätter direct entweder durch Handarbeit, oder wie es jetzt häufig geschieht, mit Hülfe von Maschinen zu erzeugen, was bei der Einförmigkeit der Arbeit, dem einfachen Schlagen mit dem Hammer, sehr leicht ausführbar erscheint. Die meisten der in dieser Beziehung in früherer Zeit construirten mechanischen Vorrichtungen entsprachen aber den Erwartungen keineswegs und vermochten lange Zeit nicht die Handarbeit zu verdrängen, insofern bei der Anwendung von Maschinen die Hautformen, zwischen denen die Metallblätter geschlagen werden, in hohem Grade gefährdet waren. Dessenungeachtet verdienen einige der älteren Maschinen zum Schlagen der Metalle immer noch Beachtung.

Bei Benutzung der *Handarbeit* ist der Arbeiter gezwungen, tagtäglich seine 14—16 Arbeitsstunden mit wenig Unterbrechung*) mit seinem 7—9 Kilogrm. schweren Hammer auf ein mit Pergament oder mit Haut (Goldschlägerhaut, die äussere feine Haut vom Blinddarme des Rindes) durchschossenes Metallpaquet, die sogenannte Form zu schlagen**), zugleich mit der linken Hand die Form zu drehen und zu wenden, damit alle Metallblättchen, welche der Wirkung des Hammers ausgesetzt waren, von den Häutchen abgelöst und gestreckt werden. Denn der Hammer, indem er auf die Form fällt, bringt eine Art Vertiefung in dem Metallblatte hervor; die Handhabung hat mithin zum Zwecke, diese Vertiefungen auszudehnen und das Metall flach zu richten. Ohne dieses Wenden und Drehen der Form hängt sich das Metallblatt an das Formblatt an und zerreisst, sowie es von Neuem unter den Hammer kommt.

Die erste Anwendung der *Maschinenarbeit* zum Metall-

*) Kunst- und Gewerbeblatt des polyt. Vereins für das Königreich Bayern 1838, p. 117—120.

**) Ebendas. 1833, p. 699.

schlagen rührt von Johann Christian Reich jun. in Fürth*) her, obgleich ein Franzose, Namens Saulnier**) widerrechtlich von den Reich'schen mechanischen Vorrichtungen eine Beschreibung geliefert. Die Patentbeschreibung lässt in Hinsicht auf Klarheit viel zu wünschen übrig. Die durch Giessen der Legirungen aus Kupfer und Zink erhaltenen Stanzen werden zuerst unter einem Hammerwerk in die Breite und zugleich auch etwas in die Länge geschlagen, ungefähr bis zur Breite von 6—8 Cm. und dann durch ein Walzwerk möglichst dünn gewalzt. Die so erhaltenen Blechstreifen kommen nun anstatt in die Hand der sogenannten Dünnschlager unter ein Hammerwerk, welches mit einem Formenhalter versehen ist. Das Drehen und Wenden der Form blieb nach wie vor dem Arbeiter überlassen.

Die Reich'schen Vorrichtungen, obgleich sie nicht von der Praxis adoptirt wurden, hatten doch das unbestreitbare Verdienst, die Aufmerksamkeit der Mechaniker der Construction von Werkzeugmaschinen für Metallschlägerei und Bronzefarbenfabrikation zuzuwenden. Die von J. G. Lauter***) im Jahre 1841 in Nürnberg construirte Metallschlagmaschine ist das Resultat derartiger Bestrebungen. Bei dieser genialen Maschine, die das Schlagen und zugleich auch das Wenden besorgt, geschieht das Bewegen der Formen durch mechanische Vorrichtungen, hinsichtlich deren auf die citirte Abhandlung verwiesen sei, von innen nach aussen in Spiralquadraten und das Schlagen selbst genau in der Grenze eines Quadrats, nicht eines Kreises. Es ist nicht bekannt, aus welchen Gründen die Maschine, die sicher alle Beachtung verdiente, so schnell der Vergessenheit anheimfiel. Die von G. Leber†) in Fürth im Jahre 1842 construirte und im Königreich Bayern bis zum Jahre 1857 patentirt gewesene Maschine zum Zainen, Schlagen und Reiben der Metalle bietet in Hinsicht auf Construction nichts Bemerkenswerthes dar, mit Ausnahme einer eingeschalteten Blasmaschine, welche das Aus-

*) Kunst- u. Gewerbeblatt 1838, p. 117—120.
**) Ebendas. 1833, p. 699.
***) Ebendas. 1841, p. 643.
†) Ebendas. 1842, p. 203.

trocknen der Formen besorgt und als der Vorläufer aller ähnlichen mechanischen Vorrichtungen zu betrachten ist.

Die internationalen Industrieausstellungen der beiden letzten Decennien haben gezeigt, dass auch ausserhalb Bayern die Maschinenindustrie mit der Construction einer Metallschlagmaschine sich abgegeben. In der Londoner Ausstellung des Jahres 1851 war eine Maschine aus Connecticut (Write u. States) ausgestellt, welche neben dem Hammerschlag auch die Bewegung des Wendens leistete. Sie fand keinen Anklang. Wichtiger erschien die auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1855 von A. Favrel*) ausgestellte Gold- und Metallschlagmaschine, welche nach dem Plane von Mr. de Fontaine-Moreau construirt war und im Annexe und in der rue du Caire 27 arbeitete. Sie ist von meinem verewigten Freunde und Collegen Dr. C. Beeg in der Fürther Gewerbezeitung**) kritisch beleuchtet worden. Auch Georg Schirges***) in seiner Schilderung der Pariser Weltausstellung vom Jahre 1855 erwähnt ihrer.

Von grösserer Wichtigkeit als die vorstehenden Maschinen, namentlich wenn das Fabrikat nicht als Blattmetall in den Handel gehen, sondern das Material für die Bereitung der Bronzefarben abgeben soll, sind die (in Bayern patentirten) durch Dampfkraft in Bewegung gesetzten Hämmer- und Reibemaschinen von J. Brandeis†) in Fürth, die in der Praxis sich bewährt haben und als ein reeller Fortschritt in der Bronzefarbenfabrikation bezeichnet werden müssen. Die aus Kupfer und Zink bestehende Legirung wird zunächst zu Blech ausgewalzt und dann unter dem Hammerwerk so dünn geschlagen, dass 1 Kilogrm. der Legirung 120 Quadratmeter bildet.

Nicht unerwähnt ist endlich das Patent von Bazin und Daude††) in Paris zu lassen, nach welchem das Austrocknen

---

*) Fürther Gewerbezeitung 1855, No. 21, p. 81.

**) Ebendas.

***) G. Schirges: Die zweite Weltausstellung. Frankfurt a./M. 1855, p. 23.

†) Kunst- u. Gewerbeblatt 1861, p. 16.

††) Ebendas. 1866, p. 661.

der Formen anstatt durch das in Bayern noch immer übliche und die Gesundheit der Arbeiter beeinträchtigende Ausblasen mit dem Munde oder mittelst eines Blasebalges oder der von Leber empfohlenen Blasmaschine, im verdünnten Raume einer Luftpumpe geschieht. Sollte das Verfahren zur Einführung in die Praxis geeignet erscheinen, so wäre als Luftverdünnungsapparat auch die von Deleuil*) construirte vortreffliche Luftpumpe aufmerksam zu machen, deren Construction die Trennung der Recipienten von der eigentlichen Luftpumpe möglich macht.

Was die weitere Behandlung des Metallblattes, sei es direct durch die Schlagmaschine erhalten oder als Schawine vorhanden, betrifft, so ist bekannt, dass die Blätter mit Hülfe einer Kratzbürste durch ein Eisendrahtsieb gerieben, dann in einer Reibmaschine unter Zusatz von Oel weiter behandelt und endlich durch vorsichtiges Erhitzen gefärbt, d. h. mit Anlauffarben versehen werden. Die Notizen von J. Brandeis**), von Chr. König***) und von H. Bechmann†) über das Färben der Metallpulver geben alles, was über diesen Vorgang gesagt werden kann, ohne die Geheimnisse der Bronzefabrikanten zu verrathen. Die in verschiedene technologische Werke übergegangene Angabe von Tschelnitz††), dass man die Bronzepulver zum Zwecke der Färbung mit Carmin, Indig, Smalte etc. mische, ist total falsch.

Die Zusammensetzung der Bronzefarben ist nach meinen Untersuchungen, deren Ergebnisse mit denen der Arbeit König's übereinstimmen, mögen bayerische, französische oder englische Farben vorliegen, stets Fettsubstanz, Sauerstoff und Kupfer oder eine Legirung von Kupfer und Zink.

Das Metall ist:

für helle Nüancen . . .	Kupfer	83,
	Zink	17,

*) Dingler's polyt. Journ. **182**, 187 u. 192; **185**, 20.
**) Kunst- u. Gewerbeblatt 1861, p. 16.
***) Dies. Journ. **69**, 461.
†) Kunst- u. Gewerbeblatt 1861, p. 12.
††) Tschelnitz, Farbenchemie. Wien 1857, p. 290.

für rothe Nüancen . .	Kupfer	94—90,
	Zink	6—10,
für kupferrothe Nüancen	Kupfer	100.

Der Kupfergehalt der Bronzefarben bei verschiedenen Mustern, die theils von der diesjährigen Pariser Ausstellung herrührten, theils dem technologischen Institute der Universität Würzburg entnommen waren, ergab sich bei der Analyse folgendermassen:

α) *Französische Bronzen:*	Kupferroth	97,32 p.C.
	Orange	94,44 „
	Blassgelb	81,29 „
β) *Englische Bronzen:*	Orange	90,82 „
	Hochgelb	82,37 „
	Blassgelb	80,42 „
γ) *Bayerische Bronzen:*	Kupferroth	98,92 „
	Violette	98,82 „
	Orange	95,30 „
	Hochgelb	81,55 „
	Speisegelb	82,34 „

Es war weder Zinn, noch Silber, noch Nickel vorhanden. In den englischen Bronzen war Eisen. Die Angabe von Karmarsch*) nach welcher in einer „besseren“ Sorte Bronzepulver 4,5 p.C. Silber und in einer „schlechteren“ Sorte 4,3 p.C. Silber bei der Analyse gefunden worden sei, ist gewiss eine irrthümliche.

Wenn nun auch alles Rohmaterial zur Bereitung der Bronzefarben entweder Schawine ist oder unter dem Maschinenhammer dargestellt wurde, so hat es doch nicht an Vorschlägen gefehlt, das Metallpulver anstatt durch Feinreiben der Metallblätter auf andere Weise darzustellen. Die in dieser Beziehung in Vorschlag gebrachten Methoden kommen theils auf mechanische, theils auf chemische Principien hinaus. Die beachtenswerthesten derselben sind folgende:

A. *Mechanische Methoden* 1) nach L. Werder. Der um die Maschinentechnik hochverdiente Director der Fabrik Klett & Comp. in Nürnberg suchte vor etwa zehn Jahren zur Bronzefarbenfabrikation geeignete Metallpulver durch Feilen

*) Karmarsch, Handbuch der mechanischen Technologie, 4. Aufl. 1866. Bd. I, p. 180.

einer Kupferzink-Legirung auf einer Feil- oder Fräsmaschine darzustellen. Das Metallpulver (welches unter dem Mikroskope betrachtet nicht die Blattform des Schawinenpulvers zeigte, sondern eckige und glanzlose Broeken darstellte) sollte durch nachheriges Walzen ausgeplattet und dadurch mit Metallglanz versehen werden. War auch der Erfolg kein günstiger, so waren die Werder'schen Bestrebungen doch anerkennenswerth. In England soll seit längerer Zeit ein ähnliches Verfahren angewendet werden*).

2) nach Rostaing. Ob das von dem Genannten im Jahre 1859 vorgeschlagene Verfahren, Metalle und Metalllegirungen im geschmolzenen Zustande mittelst der Centrifugalmaschine zu zertheilen, auch für die Herstellung von feinzertheilten Kupferzinklegirungen geeignet erscheint, möge dahingestellt bleiben. Nach der Meinung der französischen Jury wäre das Rostaing'sche Verfahren für den Bronzefarbenfabrikanten vielleicht von Bedeutung**).

3) nach H. Fuchs***). Nach diesem sinnreichen Verfahren sollen die Metallpulver mittelst Amalgamation dargestellt werden. Der erste Director des Nürnberger Gewerbevereins Dr. C. Stölzel (auf der diesjährigen Pariser Ausstellung Mitglied der internationalen Jury) liess über die Brauchbarkeit der Fuchs'schen Methode Versuche anstellen. Es wurde zunächst ein Kupfer- und Messingamalgam dargestellt und letzteres durch Vermischen von Kupfer- und Zinkamalgam in geeignetem Verhältnisse bereitet. Die Amalgame wurden in einer Glasröhre im Wasserstoffstrome erhitzt, wobei die Temperatur etwa eben den Schmelzpunkt des Bleies erreichen durfte. Nach 1 bis $1^1/_2$stündigem Erhitzen war das Quecksilber abdestillirt und eine schwammartige Masse von kupferrother resp. goldgelber Farbe entstanden, die sich nach dem Erkalten im Achatmörser zu metallglänzenden

*) Exposition universelle de Londres de 1862; Rapports des membres du Jury international. Paris 1862. Tome VI, p. 309.

**) Vergl. Jahresbericht der chemischen Technologie 1859, p. 126; 1860, p. 267.

***) Kunst- u. Gewerbeblatt 1866, p. 560.

†) Fürther Gewerbezeitung 1867, p. 10.

Blättchen zerreiben liess. Bei Versuchen im grösseren Maassstabe empfiehlt Stölzel anstatt des Wasserstoffstromes gereinigtes Leuchtgas zu verwenden. Ich meinerseits würde statt des Leuchtgases den flüchtigen Antheilen des Petroleums zur Austreibung des Quecksilbers den Vorzug geben, wenn nicht hygienische Bedenken die Einführung des Fuchs'schen Verfahrens gänzlich verböten.

B. *Chemische Methoden.* Auf chemischem Wege dargestelltes Kupferpulver lässt sich gewinnen*): 1) durch Glühen eines Gemenges von Kupferchlorür mit Soda und Salmiak; 2) durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit schwefliger Säure; 3) durch Zersetzen von Kupferoxydul mit Schwefelsäure; 4) durch Elektrolyse einer Kupfervitriollösung; 5) durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit in Fliesspapier oder Baumwollstoff umhüllten Stangen von Stabeisen. Leider liefern alle diese Methoden ein krystallinisches und hartes Präparat, das durch Reiben nur in ein mattes sandiges Pulver verwandelt, nicht aber in mit Glanz begabte Metallblättchen übergeführt werden kann. Versuche, solche Kupferpulver durch Erhitzen- und Erkaltenlassen in einer sauerstofffreien Atmosphäre weich und dehnbar und dadurch verwendbar zur Bronzefarbenfabrikation zu machen, blieben erfolglos. Ein sehr beachtenswerthes Resultat wurde dagegen erzielt, als Kupferoxyd, in der Schuppenform, wie es in der organischen Elementaranalyse verwendet wird, reducirt wurde. Als Reductionsmittel wurde bei den Versuchen, die ich unter der Mitwirkung meines Assistenten, des Herrn stud. chem. Pfeuffer anstellte, weder Leuchtgas noch Wasserstoffgas, sondern das Gemenge der flüchtigen Antheile von der Destillation des Petroleums verwendet, welches gegenwärtig im Handel die Namen Petroleumäther, Rhigolene und Gasoline führt. Die Reduction des Kupferoxydes durch die Rhigolenedämpfe geschah in einer Verbrennungsröhre, in welcher das Oxyd im stark erhitzten Zustande in einer 1 bis 1,5 Cm. hohen Schicht sich befand. Das Oxyd wurde mit

*) Vergl. meine Arbeit über die Darstellung von Kupferpulver im Kunst- u. Gewerbeblatt 1857, p. 31 und im Jahresber. der chemischen Technologie 1857, p. 63.

grosser Leichtigkeit und vollständig reducirt und in ein aus lockern Schuppen bestehendes Metallpräparat übergeführt, welches in einer Atmosphäre von Petroleumdämpfen erkalten gelassen, als dehnbar und zu feinen Blättchen im Achatmörser zerreibbar sich erwies. Bei dem billigen Preise der flüchtigen Petroleumantheile und dem grossen Reductionsvermögen dieser Verbindungen (von der Voraussetzung ausgehend, dass das angewendete Petroleum nach der Formel $C_{12}H_{14}$ zusammengesetzt war, dass dasselbe während des Reductionsactes zu Kohlenoxyd und Wasser verbrenne, könnte man annehmen, dass 1 Aeq. Petroleum 26 Aeq. Kupferoxyd in Kupferpulver überzuführen vermöchte; 100 Kil. Oxyd würden zur Reduction mithin nicht mehr als 8 Kilogr. Petroleum erfordern) dürfte diese Methode der Darstellung von Kupferpulver auf chemischem Wege allen übrigen Methoden vorzuziehen sein. Den Bronzefarbenfabrikanten bleibe es überlassen, zu entscheiden, ob gedachtes Metallpulver durch Zink- oder Kadmiumdämpfe cementirt und dadurch auch zur Bereitung der helleren Nüancen der Bronzefarben verwendet werden kann. Beiläufig sei bemerkt, dass bei einem Versuche, bei welchem nicht Petroleum, sondern sogenanntes Ligroin (aus einer sächsischen Paraffin- und Solarölfabrik) verwendet worden war, das reducirte Kupferpulver in Folge eines geringen Schwefelgehaltes des Ligroins prächtige bunte Färbungen zeigte, die an die Farbe des Buntkupfererzes oder auch der englischen Pfauenschweifkohle erinnerte.

C. Es ist hier auch der Ort, derjenigen Substanzen mit einigen Worten zu gedenken, die als *Surrogate der Bronzefarben* seit etwa einem Jahrzehnt aufgetaucht sind.

1) Die *Wolframbronzen*. Das von F. Wöhler*) entdeckte wolframsaure Wolframoxyd-Natron, prachtvoll goldgelbe und goldglänzende Krystalle bildend, wurde, nachdem H. Wright**) eine verbesserte Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates gegeben hatte, von mir 1857 der Beachtung der Bronzefarbenfabrikanten empfohlen***). Das analoge Kalisalz (wolfram-

*) Pogg. Ann. II, p. 350.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 89, 221.

***) Jahresber. d. chem. Technologie 1857, p. 71.

saures Wolframoxydkali), vor länger als 20 Jahren von Laurent*) erhalten, bildet violette, im Sonnenlicht kupferglänglänzende Nadeln, die mit sublimirtem Indigblau eine gewisse Aehnlichkeit haben. Das entsprechende Lithionsalz endlich erscheint nach der Untersuchung von C. Scheibler**) in kleinen vierseitigen Tafeln und Blättchen von der Farbe des blau angelaufenen Stahles. Durch starkes Glühen der metawolframsauren Kalisalze kann man übrigens auch Wolframoxyd von prächtig dunkelblauer Stahlfarbe darstellen.

Die Wichtigkeit der Wolframbronze ist von verschiedenen Seiten erfasst worden und in der That zeigte bereits die Londoner Weltausstellung des Jahres 1862 von F. Versmann (englisches Patent No. 277 vom 12. September 1859) ausgestellte Wolframbronze, welche durch ihre schöne und reine Farbe und billigen Preis das Staunen der Sachverständigen erregte. Das Wöhler'sche Natronsalz führte den Namen *Safran-Bronze*, das Kalisalz den Namen *Magenta-Bronze*. Der Preis von beiden war 1 Schilling für das engl. Pfund (= 453,5 Grm.). Ein als Bronzefarbe verwendbares Wolframviolett war durch Mischen von Magentabronze mit Wolframblau erhalten und mit 10 Pence pro Pfund notirt worden.

Auf der diesjährigen internationalen Ausstellung auf dem Champ de Mars in Paris treten eigenthümlicher Weise die Bronzen und Farben aus Wolframpräparaten nur schüchtern und in kleiner Menge auf (so u. a. in der ausgezeichnet schönen Sammlung chemisch-technischer Präparate von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz). Den Grund davon findet man zum Theil in dem von Prof. A. W. Hofmann***) (damals in London, nun in Berlin) 1863 ausgesprochenen Gutachten über die Bronzen aus Wolfram, worin er sagt, dass er nicht glaube, dass die neuen Bronzen denselben Werth, wie die gewöhnlichen Metallbronzefarben besitzen. „Es scheint" — sagt Hofmann — „dass, um gut zu decken, d. h. um in höchst

*) Handwörterbuch der Chemie 1859. Bd. II. 2. Abth., p. 507.

**) Dies. Journ. 80, 213.

***) A. W. Hofmann, Reports by the Juries. London 1863, p. 83.

dünnen Lagen über grosse Flächen verbreitet werden zu können und mit entsprechender Intensität die farbigen Lichtstrahlen zu reflectiren, die Bronzepulver Spaltbarkeit in Lamellen besitzen müssen. Zeigt ihre krystallinische Structur diesen glimmerähnlichen Charakter, so findet durch das feinste Pulverisiren doch immer nur eine Reduction der Dimensionen der Lamellen statt, ohne dass die Schuppenform, welche das Deckvermögen bedingt, irgend eine Veränderung erleidet. Krystallisiren diese Körper dagegen im Tesseralsysteme, z. B. in Würfeln, so werden sie durch Pulverisiren keineswegs in Lamellen, sondern nur in kleinere Spaltungsstücke verwandelt, die immer wieder Würfel sind. Ein solches aus Würfeln bestehendes Pulver deckt bei gleichem Gewichte eine weit kleinere Fläche, als ein aus Schuppen bestehendes Pulver; ausserdem wird ersteres auch das Licht in weit geringerer Menge absorbiren und folglich an Glanz einbüssen." Leider zeigen die Wolframbronzen diesen krystallinischen Charakter, wodurch der Werth dieser Verbindungen als Bronzefarben beträchtlich abnimmt. Mein Freund, Dr. Hugo Müller in London (aus Tirschenreuth in der Oberpfalz stammend und seit etwa 15 Jahren Director der Fabriken von Papier, buntem Papier und Briefmarken von Gebr. Warren de la Rue), hat den Beziehungen zwischen der Krystallform der Körper und ihren färbenden Eigenschaften besondere Aufmerksamkeit geschenkt und sich von der Richtigkeit der obigen Bemerkungen in der Praxis der Fabrikation von Buntpapieren sattsam überzeugt.

2) Die *Zinnbronze* oder das *Musivgold*. Diese älteste aller Bronzefarben ist, wie ich glaube mit Unrecht, seit dem Aufblühen der Bronzefarbenfabrikation als Nebenzweig der Metallschlägerei sehr ins Hintertreffen gekommen. Und doch hält sie, wenn gut bereitet, den Vergleich mit den besseren helleren Bronzenüancen aus, überragt sie aber unendlich an Dauer und chemischer Beständigkeit. Der Grund davon, dass die Zinnbronze theilweise in Vergessenheit gerathen, mag wohl darin zu suchen sein, dass eine technisch vortheilhafte Methode der Darstellung, die von dem Gebrauch des Quecksilbers absieht, immer noch zu den frommen Wünschen gehört. Sind

die Angaben von Kletzinsky*) zuverlässig, so kann man aus amorphem Zinnsulfid, welches der Genannte durch Kochen einer Zinnsalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure und Sättigen der Lösung mit schwefliger Säure darzustellen empfiehlt, durch Sublimation Zinnbronze erhalten. Beiläufig sei bemerkt, dass das Titansulfid gegenwärtig, nachdem mineralogischerseits nachgewiesen worden ist, dass die Titansäure bis zu 2 und 3 p.C. in sehr vielen Silicaten und Thonarten sich findet, eines neuen Studiums werth ist, sowohl bezüglich seiner Darstellung als auch seiner Eigenschaften und technischen Verwendung. Es bildet messinggelbe Krystallschuppen, welche dem Musivgold in vieler Hinsicht gleichen und möglicherweise als *Titanbronze* Verwendung finden könnten.

3) Die *Chrombronze* oder das violette Chromchlorid. Diese Verbindung — deren Darstellung von Wöhler**) und von Brunner***) ausführlich beschrieben wurde — erscheint als eine in prachtvoll violetten Blättchen krystallisirende, glänzende, glimmerartige Masse, die sich gleich den Bronzefarben und dem Musivgold in die Haut einreiben lässt und als violette Bronze Anwendung finden dürfte, sobald sie zu billigen Preisen dargestellt werden wird.

4) Das krystallisirte Jodblei ist von Puscher (zweiten Vorstand des Gewerbevereins in Nürnberg)†) als Bronzefarbe zu decorativen Zwecken, Goldtinten, Muschelgold, Goldstiften, Bedrucken von Stoffen, Papier, Füllen von Glasperlen etc. vorgeschlagen worden.

5) *Organische Bronzefarben.* Mit diesem Namen bezeichnen wir alle jene Körper der organischen Chemie, die grün oder roth metallglänzend und desshalb unter Umständen als Bronzefarben anwendbar sind. Von denjenigen prächtigen Farben, welche Derivate des Hämatoxylins sind, hat die Industrie seit länger als 10 Jahren zur Herstellung von Bronzepapier Verwendung gefunden. Diesen Farben schliessen

*) Jahresber. d. chem. Technologie 1864, p. 280.

**) Ebendas. 1860, p. 282.

***) Ebendas. 1861, p. 278.

†) Bericht des Gewerbevereins in Nürnberg 1865, p. 16.

sich die krystallisirten Theerfarben (das essigsaure Rosanilin giebt als goldgrüne Bronzedruckfarbe einen wundervollen Effect) an, ferner das Murexid und endlich das grüne Hydrochinon.

XLI.

Notizen.

1) Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Die Verschiedenheit in den Eigenschaften und Derivaten mehrer auf ungleiche Weise dargestellten Alkohole hat bekanntlich die Unterscheidung derselben in 2 Classen herbeigeführt, von denen die eine, am ältesten bekannte, jetzt die der normalen oder Gährungsalkohole, die andere die der Pseudo-Alkohole genannt wird. Unter den niedrigen Gliedern der Alkohole ist es besonders der normale Propylalkohol, welcher sehr schwer rein zu beschaffen ist und zum genaueren Studium seiner Derivate war es sehr wünschenswerth, ihn synthetisch in grösseren Mengen zu bereiten. Die bisherigen Synthesen (aus Propylen, Aceton u. s. w.) haben immer nur zum Pseudopropylalkohol geführt und es musste daher ein Verfahren gewählt werden, welches ausgehend von einer Verbindung des normalen Methyl- oder Aethyl-Alkohols die Entstehung des normalen Propylalkohols erwarten liess. Nun bieten sich nach den vorliegenden Erfahrungen nur drei Methoden dar, vermittelst deren man aus niederen Gliedern die höheren der Fettalkohole zu erhalten hoffen kann, nämlich die von Schorlemmer, Mendius und Piria u. Limpricht-Ritter.

Nach Schorlemmer sind die Alkoholradicale identisch mit den Hydrüren des nächst höheren Gliedes ($\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right. = C_4H_5 . H$). Man würde also durch Chlorung des Methyls (C_4H_6), Aethylchlorür (C_4H_5Cl) bekommen, aus Aethyl (C_8H_{10}), Butylchlorür (C_8H_9Cl). Diese Methode überspringt jedoch augenscheinlich stets ein Glied und ob das Methyläthyl einer ana-

logen Behandlung zugänglich sei, ist wegen der verschiedenen Stellung des Kohlenstoffs darin sehr fraglich.

Mendius führt durch die Cyanüre in die Aminbase des nächst höheren Gliedes und aus dieser in den Alkohol.

Piria und Limpricht-Ritter destilliren das Kalksalz einer fetten Säure mit ameisensaurem Kalk, gewinnen so das der fetten Säure entsprechende Aldehyd und verwandeln dieses durch Wasserstoff im statu nascendi in den betreffenden Alkohol.

Unter diesen Methoden hat A. Siersch (Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 111) die letzte gewählt, um normalen Propyl. alkohol darzustellen. Er bereitete aus Cyanäthyl 300 Grm. propionsauren Kalk und destillirte diesen portionsweise mit ameisensaurem Kalk. Die 170 Grm. Flüssigkeit, welche zu $^2/_3$ Volum aus einer wässerigen und zu $^1/_3$ aus einer leichten ätherischen bestanden, wurden mit Natronbisulfit behandelt, die dabei oben aufschwimmende Portion für sich genommen, fractionirt und analysirt und die im Bisulfit gebundenen Theile nach der Ausscheidung mittelst Kalilauge ebenfalls so behandelt. Aus keinem der beiden Theile aber war es möglich, Propionaldehyd zu gewinnen. Der erstere gab Fractionen zwischen 40 und 101°, deren Haupttheil sich der Zusammensetzung des Propions näherte, der zweite lieferte Fractionen zwischen 55 und 140°, von denen die zwischen 55—70° mit Limpricht's Körper zwischen 48—60° in der Zusammensetzung nahe zusammentraf, die Fraction aber zwischen 136 bis 140° Diäthylaceton zu sein schien.

Es folgt daraus, dass Limpricht-Ritter's Verfahren durchaus keine Reaction von allgemeiner Gültigkeit, keine Classen-Reaction, wie sie sie nennen, sei.

---

2) Oenanthyliden und Capryliden.

Der aus dem Oenanthylenchlorür durch weingeistiges Kali von Limpricht dargestellte Kohlenwasserstoff, C_7H_{12}, ist sammt seinem Homologen, C_8H_{14}, von E. Rubien genauer untersucht worden. (Ann. d. Chem. und Pharm. **142**, 294.)

Das Oenanthylenchlorür wurde mit weingeistigem Kali zuerst in einer Retorte, dann in zugeschmolzenen Röhren bis

150° erhitzt, das Product mit Wasser vermischt, das dabei aufschäumende Oel noch 5 bis 6 Mal ebenso behandelt, schliesslich nach der Entwässerung über Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen.

Das bei 106—108° Uebergehende, welches aus dem unter 120° Abdestillirten gewonnen wurde, sah man als reines Oenanthyliden an. Die Eigenschaften desselben sind folgende.

Wasserhelles leichtflüssiges Liquidum von lauchartigem Geruch, leichter als Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; leicht in Weingeist, Aether, Benzol löslich, mit russender Flamme brennend. Zusammensetzung C_7H_{12}.

Mit Brom vereinigt es sich zu $C_7H_{12}Br_2$ unter starker Einwirkung. Wird es mit überschüssigem Brom im Sonnenlicht behandelt, so entsteht die Verbindung $C_7H_{10}Br_4$, ein gelbes fenchelartig riechendes Oel, schwer in Weingeist, leicht in Aether und Benzol löslich und nicht unzersetzt destillirbar.

Capryliden, C_8H_{14}, wurde aus Caprylenbromür erhalten und zwar durch Behandlung desselben mit weingeistigem Kali bei 130°.

Das *Caprylenbromür* erhielt der Vf. durch vorsichtiges Eintragen von Brom in ein abgekühltes Gemisch von Caprylen und Wasser, welches fortdauernd geschüttelt wird. Nach Waschen mit sehr verdünnter Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium erhält man eine farblose, in Aether und Benzol leicht, in Weingeist schwer lösliche Flüssigkeit, die angenehm ätherisch riecht und sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Sie hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}Br_2$. Behandelt man sie mit weingeistiger kalter Kalilösung, so zersetzt sie sich in einen kleinen Antheil Capryliden, hauptsächlich aber in *gebromtes Caprylen*, $C_8H_{15}Br$, eine lauchartig riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und von 185° Siedepunkt. Dieses wird erst durch anhaltendes Kochen mit weigeistigem Kali in Capryliden umgewandelt; es verbindet sich mit Brom zu Bromcaprylidenbromür, $C_8H_{15}Br_3$, einem süsslich riechenden Oel, und im Sonnenlicht zu $C_8H_{14}Br_4$.

Capryliden, C_8H_{14}, ist ein farbloses, lauchartig riechendes Oel, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, leichter als Wasser und zwischen 133—134° siedend.

Mit Brom liefert es die Verbindung $C_8H_{14}Br_4$, welche nicht unzersetzt flüchtig ist, angenehm fruchtartig riecht und schwer in Weingeist, leicht in Aether und Benzol sich löst. Dieselbe wird durch weingeistiges Kali derartig zersetzt, dass sich eine bei 203—205° siedende Flüssigkeit von lauchartigem Geruch bildet, die durch Natrium weiter zerlegt wird und aus $C_8H_{11}Br$ besteht.

---

3) Chlorvaleriansäure. Valerolactinsäure. Butalanin.

Bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf die fetten Säuren beobachtete Schlebusch keine Addition der Säuren, sondern eine Substitution. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 322.)

Der Vf. hat die Veränderungsproducte der Valeriansäure in dieser Hinsicht untersucht und erhielt dabei Monochlorvaleriansäure, nicht ganz frei von Valeriansäure und Wasser, als hellgelbes Oel von scharf hustenreizendem Geruch, leicht in Aether löslich.

Durch Zersetzung der Chlorbaldriansäure mit Aetzbaryt erhielt der Vf. dieselbe Säure, Valerolactin oder Oxybaldriansäure, welche Clark und Fittig (Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 206) durch Zersetzung der Brombaldriansäure mittelst Silberoxyds darstellten.

Das Kupfer- und Silbersalz, $2(C_5H_9CuO_3) + H_2O$ und $C_5H_4AgO_3$, beschreibt der Vf. übereinstimmend mit Clark und Fischer, das Barytsalz, welches letztere nicht darstellten, ist eine amorphe hellgelbe leicht lösliche Masse.

Auch die Amidovaleriansäure (Butalanin), $C_5H_{11}NO_2$, gewann der Vf. nach einem ähnlichen Verfahren wie Fittig und Clark und mit übereinstimmenden Eigenschaften, nur sagen letztere, die Säure sei schwer löslich in Alkohol, der Vf. nennt sie unlöslich darin. Die salzsaure Verbindung stimmt ebenfalls mit der von Clark und Fittig gegebenen Beschreibung überein.

Bei Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Palmitinsäure schien ein zweifach gechlortes Product entstanden zu sein.

Ueber die Amidovaleriansäure theilt E. v. Gorup-Besanez mit (Ann. u. Chem. u. Pharm. **142**, 374), dass er durch eigene Versuche und die von Fittig und Clark veröffentlichten die Ueberzeugung gewonnen habe, dass jene Säure völlig identisch sei mit dem von ihm in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen aufgefundenen Butalanins. Die kleinen Unterschiede in der Art des Sublimirens (vorherige Schmelzung) und in der Zerfliesslichkeit des Nitrats und Hydochlorats verlieren ihre Bedeutung, da der Vf. früher nur mit sehr wenig und theilweise unreinem Material experimentiren konnte. Ebenso sind die Differenzen in der Art der Krystallisation des Butalanins gelöst, denn der Vf. sah das aus Bromvaleriansäure gewonnene Product ebenso gut bisweilen in sternförmigen Nadeln anschiessen, wie das Butalanin in rhombischen Tafeln.

Dagegen stimmen des Vfs. Versuche über die unzersetzte Flüssigkeit der Bromvaleriansäure mit Cahours' Angaben nicht überein, vielmehr beobachtete er gleich Schneider und Clark-Fittig stets Zersetzung der Säure.

---

4) Ueber das gallussaure Silberoxyd.

(Briefliche Mittheilung von C. Barfoed an Erdmann.)

In seiner interessanten Abhandlung „über die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure" (dies. Journ. **102**, 111) theilt Herr Jul. Löwe mit, dass, wenn man eine kalte, gesättigte Lösung von freier Gallussäure mit salpetersaurem Silberoxyd mische und die Wandungen des Glasgefässes mit einem Glasstabe reibe, so setzte sich an diesen Reibstellen das bis jetzt unbekannte gallussaure Silberoxyd auf ähnliche Weise wie das phosphorsaure Magnesia-Ammoniak ab, während eine freiwillige Ausscheidung desselben niemals ohne Reibung gelinge. — Da ich indessen dieses Salz auf eine etwas andere Weise durch freiwillige Absetzung und in recht bedeutender Menge erhalten habe, sei es mir im Interesse der Sache gestattet, eine kleine Mittheilung darüber zu machen. Ich erhielt es, als ich vorigen Winter das analytische Verhalten der Gallussäure einer Revision unterwarf, und da ich die Beobachtung davon in meiner vor einigen Monaten ge-

druckten Schrift: „De organiske Stoffers qualitative Analyse“ aufgenommen habe, darf ich sie vielleicht als eine wörtliche Uebersetzung der ganzen darauf bezüglichen Stelle hier wiedergeben:

„Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd erleidet eine Auflösung von freier Gallussäure in der Kälte sogleich keine Veränderung, allein nach einigen Minuten fängt die Mischung an, unter Reduction des Silbers trübe zu werden. In der Wärme geschieht dieses augenblicklich und das Silber setzt sich theils als ein loser grauer Niederschlag, theils als eine spiegelnde Belegung auf dem Glase ab. — Anders verhält sich aber eine Lösung von einem gallussauren Alkali; allein hier kommt es doch wieder darauf an, ob die Lösung einen Ueberschuss von der Säure oder der Base enthält. Ist die Mischung nämlich sauer, so giebt sie einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher — und besonders, wenn er sich etwas langsam bildet, was in einer nicht zu starken Lösung geschieht — unter dem Mikroskop als feine Nadeln in pinsel- oder fächerförmigen Gruppen oder in garbenförmigen, in der Mitte stark zusammengeschnürten Bündeln hervortritt. Ist die Mischung dagegen alkalisch, wenn auch nur ganz schwach, so nimmt sie durch den Zusatz der Silberlösung eine dunkelbraune Farbe an, und verhält sich also in diesem Falle mehr einer Lösung von Gerbsäure ähnlich. — Der weisse krystallinische Niederschlag wird von Salpetersäure leicht gelöst und mit einigermassen reichlichem Wasser gemischt giebt er durch Zusatz von Ammoniak eine klare röthliche Lösung, allein diese fängt bald an trübe und dunkel zu werden. Durch Stehen nimmt der weisse Niederschlag eine graue Farbe als Folge einer Reduction an, und durch Erhitzen mit der Flüssigkeit, worin er gebildet wurde, bringt er einen ausserordentlich schönen Spiegel an dem Glase hervor.“

Ich habe, wie gesagt, bei dieser Untersuchung nur das analytische Verhalten vor Augen gehabt, allein es würde mir lieb sein, wenn das hier Mitgetheilte vielleicht auch in anderer Richtung zu benutzen wäre.

Kopenhagen, 12. November 1867.

Digitized by Google

5) Einige Chromrhodanidverbindungen.

Zu der ersten von Clasen (dies. Journ. **96**, 349) bekannt gemachten Chromrhodanidverbindung hat Dr. J. Roesler mehre neue hinzugefügt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 185).

1) *Kaliumchromrhodanid*, $3K\overset{''}{C}y + Cr_2\overset{''}{C}y_3 + 8\dot{H}$. Bereitung: man vermischt Lösungen von 6 Th. Rhodankalium und 5 Th. Chromalaun, erwärmt bis zum Sieden, fällt aus der erkalteten rothen Lösung durch Alkohol alles Kalisulfat heraus und dampft das Filtrat zur Krystallisation.

Eigenschaften: dunkelrothe fast schwarze, luftbeständige Krystalle des quadratischen Systems, löslich in 0,72 Th. Wasser und 0,94 Th. Weingeist, verlieren bei 110° ihr Wasser und ihre Durchsichtigkeit. Die Lösung wird nicht durch Schwefelammon und kohlensaure Alkalien, auch nicht durch kalte Natronlauge, aber durch heisse Natronlauge und durch Ammoniak nach längerem Kochen zersetzt, ebenso durch kochende verdünnte und concentrirte kalte Salzsäure, so wie durch Salpetersäure. — Lösungen von Erdalkalisalzen, von Cadmium, Kobalt, Nickel, Zink, Mangan und Eisen werden durch die des Kaliumchromrhodanid nicht gefällt, Kupfervitriollösung wird violett und giebt später einen braunen Niederschlag, Quecksilberchlorid fällt roth, Quecksilberoxydulsalz gelb, später grünlich braun werdend.

2) *Ammoniumchromrhodanid*, $3NH_4\overset{''}{C}y + Cr_2\overset{''}{C}y_3 + 8\dot{H}$, mit dem vorigen isomorph. Bereitung: analog der des Kaliumsalzes. Eigenschaften: ganz ähnlich.

3) *Natriumchromrhodanid*, $3Na\overset{''}{C}y + Cr_2\overset{''}{C}y_3 + 18\dot{H}$. Bereitung: man löst das aus 8 Th. Chromalaun gefällte Chromoxyd in Schwefelsäure, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, setzt 9 Th. Rhodannatrium hinzu, kocht einige Zeit, verdampft zur Trockne und zieht mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung giebt beim Eindampfen Krystalle. Eigenschaften: An der Luft zerfliessliche rothe Blättchen, die im Exsiccator zu rothem Pulver zerfallen, bei 110° ihr Wasser verlieren und gegen Reagentien weniger beständig sind, als die vorigen Salze.

4) *Baryumchromrhodanid,* $3BaC\overset{''}{y} + Cr_2C\overset{''}{y}_3 + 16\dot{H}$. Darstellung: aus Chromchlorid und Rhodanbaryum durch Eindampfen. Eigenschaften: kurze rubinrothe Prismen, an der Luft zerfliessend, im Exsiccator verwitternd.

5) *Silberchromrhodanid,* $3AgC\overset{''}{y} + Cr_2C\overset{''}{y}_3$, bei 100° getrocknet. Darstellung: durch Fällung eines der vorigen Salze mit Silbernitratlösung. Eigenschaften: braunes Pulver, welches 53,91 p.C. Wasser enthält und bei 100° blassroth wird, unlöslich in Salpetersäure und Ammoniak, löslich in Cyankalium mit kirschrother Farbe, zersetzbar durch Natron und Schwefelwasserstoff. Lichtbeständig.

6) *Bleichromrhodanid* fällt durch Wechselzersetzung des Kaliumsalzes mit Bleizucker als rosenrother Niederschlag, der nach einiger Zeit in der Flüssigkeit gelb wird.

Der rothe Niederschlag hat die Zusammensetzung

$$3PbC\overset{''}{y} + Cr_2C\overset{''}{y}_3 + 4\dot{P}b\dot{H} + 8\dot{H}$$

und geht durch Waschen mit kaltem Wasser unter Verlust von Rhodanblei in ein gelbes und schliesslich in ein orangegelbes Pulver über.

Das gelbe Pulver hat die Zusammensetzung

$$2PbC\overset{''}{y} + Cr_2C\overset{''}{y}_3 + 4\dot{P}b\dot{H} + 5\dot{H}$$

und ist in Wasser von 80° beständig, kochendes Wasser aber entzieht ihm alles Rhodanblei und es hinterbleibt ein Gemenge von Bleioxyd und Chromoxyd.

Chromrhodanwasserstoff. Wird das rothe Blei- oder Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das rothe Filtrat eingedampft, so erhält man unter Freiwerden von Schwefelblausäure nichts als Chromrhodanid, wie schon Clasen (a. a. O.) beobachtete.

Um die Chromrhodanverbindungen zu gewinnen, ist es gleichgültig, ob das Chromoxyd in der grünen oder violetten Modification zur Anwendung gelangt.

---

6) Pariser Violett, ein neuer Anilinfarbstoff.

Ueber diesen schönen Farbstoff, von welchem auf der diesjährigen Pariser Ausstellung ein Block von 150 Kilogrm.

sich befand, theilt Ch. Laut Folgendes mit. (The Laboratory, Mai, No. 8, p. 138.)

Seit dem Jahre 1861 beschäftigte sich der Vf. mit der Einwirkung oxydirender Mittel, speciell salpetersaurer Quecksilberoxyds, auf Methyl- und Aethyl-Anilin. Während das letztere ganz werthlose Producte gab, erhielt er aus ersterem sehr schöne, reiche und leicht anwendbare violette Farbstoffe, die aber wegen ihrer geringen Beständigkeit in der Färberei keine Anwendung fanden.

Inzwischen ist es zwei Jahre später Hofmann gelungen, seinen violetten Anilin-Farbstoff in die Färberei einzuführen, weil der Geschmack des Publikums diese Farbe liebt, obwohl sie in der Sonne verbleicht. Es hat daher neuerlich Bardy, der Chemiker des Hauses Poirrie u. Chappat, welches den oben erwähnten Block zur Ausstellung geliefert hat, nach einem Verfahren gesucht, Methylanilin leicht im Grossen darzustellen und hat es gefunden, indem er Anilin, Salzsäure und Methylalkohol in Eisengefässen unter starkem Druck (oft unter 140 Atmosphären) digerirte und das Product mit Jod und chlorsaurem Kali erhitzte. Dabei schied sich der neue Farbstoff als jodwasserstoffsaure Verbindung unlöslich aus. Durch Zersetzung derselben mit Soda macht man die Base frei und führt sie in die salzsaure Verbindung über.

Neuerdings hat der Vf. gefunden, dass das chlorwasserstoffsaure Methylanilin, wenn es nur bis 100—120° C. erhitzt wird, eine reichliche Menge Farbstoff, löslich in Wasser, liefert.

Ueber die Zusammensetzung dieses violetten Farbstoffs von Bardy (oder eigentlich von ihm selbst entdeckt) verglichen mit dem von Hofmann hat der Vf. die Ansicht, dass sie beide nicht identisch, sondern nur isomer seien. (Analysen liegen nicht vor.) Denn Hofmann erhielt sein Violett durch Methylirung des Rosanilins, welches seinerseits eine Combination aus Anilin und Toluidin enthält, dagegen stellte der Vf. sein Violett aus Anilin, frei von Toluidin, dar und bemerkt dazu, dass Anilin, welches mehr als 5 p.C. Toluidin enthalte, zur Darstellung des Violetts ungeeignet sei.

Digitized by Google

7) Ueber Julin's Chlorkohlenstoff.

Die Verbindung, welche Julin durch Zersetzung aus Naphtalen erhielt, hat Berthelot $C_{10}H_{10}$ formulirt. Müller vermuthet, dass die von ihm aus dem Benzol dargestellte Verbindung C_6Cl_6 damit identisch sein möchte.

Jüngst hat Basset (Journ. Chem. Soc. [2] 5, p. 443) dieselbe Verbindung gewonnen, indem er Chloroformdämpfe durch ein langes mit Porzellanstücken gefülltes Rohr in der Rothgluth leitete. Das halbflüssige Product wurde im Wasserbade verdampft, mit verdünntem Weingeist ausgekocht und der Rückstand in einem Gemisch von Benzol und Alkohol gelöst. Die ausgeschiedenen bräunlichen Krystalle wurden bei der Sublimation ganz weiss. Sie lösten sich nur wenig in Alkohol und verflüchtigten sich ein wenig bei 100°. Schmelzpunkt 231° (corrig.). Die Bestimmung der Dampfdichte zeigt, dass diese Verbindung aus C_6Cl_6 besteht, dass also Julin's und Müller's Kohlenchlorid identisch sind. Dampfdichte 10,06, berechnet 9,87.

---

8) Binitrochlorphenylsäure.

Diese Säure, welche Griess (dies. Journ. 77, 493) bekanntlich durch Behandlung der Chlorphenylsäure mit Salpetersäure erhielt, stellt J. Stenhouse auf bequemere Weise dar (Journ. Chem. Soc. [2], 5, Septbr. 1867, p. 433).

Man übergiesst 3 Th. Pikrinsäure mit 3 Th. Wasser, trägt 1 Th. Jod ein und behandelt das Gemenge in einem mit Condensationsrohr versehenen Apparat so lange, bis keine Oeltropfen mehr zurückfliessen, sondern Kohlensäure und Stickoxyd sich zu entwickeln beginnen. Dann destillirt man bei 120° C. das Chlorjod so viel als möglich ab, wäscht den krystallinischen Rückstand mit etwas kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus viel heissem Wasser um. Bei zu langer Einwirkung des Chlorjods erhält man nichts als Chloranil.

Die reine Säure hat den Schmelzpunkt 103° und alle Eigenschaften, die Griess ihr beilegt, auch die Zusammensetzung $C_6H_3ClN_2O_5$. Ebenso ihr Silbersalz.

Bei der Einwirkung des Chlorjods auf Styphninsäure ent-

stehen ganz andere Producte, nämlich Chlorpikrin und Kohlensäure, zum Beweis, dass die Styphninsäure einen andern Kern als die Pikrinsäure enthält.

---

9) Neue Reaction zur Unterscheidung der Weinsäure und Citronensäure.

Wenn man nach E. Chapman und Smith ein citronensaures Salz mit einer stark alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali kocht, so wird die Flüssigkeit allmählich grün und behält diese Farbe bei. Nicht so wenn statt des citronensauren ein weinsaures Salz so behandelt wird. Dann reducirt sich das Permanganat sofort zu Mangansuperoxyd. Man kann auch wahrscheinlich das mangansaure Salz von Haus aus anwenden, dann würde bei Anwesenheit von Citronensäure die grüne Färbung bleiben, bei Weinsäure Entfärbung eintreten. Es muss nur darauf gesehen werden, dass in beiden Fällen die Lösung sehr stark alkalisch ist.

(The Laboratory, April, No. 3, p. 39.)

---

10) Wirkung des Zinks auf Phosphorchlorür und Jodäthyl.

In der Absicht Triphosphamine zu bereiten, behandelten E. T. Chapman und M. H. Smith ein Gemenge von Jodäthyl, Dreifach-Chlorphosphor und Zink in zugeschmolzenen Röhren 8—9 Stunden im Wasserbade. Das Zink bedeckt sich mit einem bräunlich orangefarbenen Ueberzug und dazwischen waren scharlachrothe Krystalle verstreut, die sich in der Wärme wieder lösten. Die letzteren wiesen sich als Jodphosphor, PJ_2, aus. Der flüssige Röhreninhalt entwickelte mit Wasser Aethylwasserstoff und lieferte einen braunen Bodensatz, der Zink enthielt und mit Kalilauge gekocht Phosphorwasserstoff gab. Keine Spur Triäthylphosphin hatte sich gebildet.

The Laboratory, April 1867, No. 2, p. 22.)

XLII.

Ueber einige Bestandtheile des Roggensaamens.

Von

Prof. Dr. H. Ritthausen.

(Fortsetzung aus Bd. 99, p. 439—454 dies. Journ.)

Neben den Proteïnkörpern, welche ich aus dem Roggen darstellte und über deren Eigenschaften, Zusammensetzung ich am a. a. O. berichtete, wurden noch mehrere andere Substanzen gewonnen, deren Eigenschaften, Vorkommen im Roggen etc. genügendes Interesse darbieten, um folgende Notizen darüber zu veröffentlichen.

1) In Weingeist lösliches Gummi.

Dasselbe ist in allen wässerigen und den weingeistigen Lösungen enthalten, die man bei Behandlung von Roggenmehl oder feinem Schrot mit Weingeist bis zu etwa 50 p.C. Tr. (0,930 spec. Gew.) in der Kälte oder Wärme erhält. Diese stets braungelb gefärbten Lösungen erscheinen bei einiger Concentration und in der Kälte dickflüssig oder schleimigflüssig, sind schwierig zu filtriren und fliessen auch ziemlich träg im Heber ab. Setzt man, nachdem sie durch Decantiren nach längerem Stehen vollständig klar geworden sind und die klare Flüssigkeit mit dem Heber abgehoben ist, viel starken Weingeist hinzu, so bildet sich ein langfadiges, voluminöses und farbloses Gerinnsel, das sich beim Umrühren theils um den Glasstab wickelt, theils unter völliger Klärung der Flüssigkeit rasch zu Boden setzt. Wäscht man die Fällung, ist die bräunliche Flüssigkeit abgegossen, einigemal durch Decantiren mit starkem Weingeist aus, entwässert zuletzt mit Alkohol und trocknet, nachdem die Masse im leinenen Filter gesammelt und ausgepresst worden ist, in der Leere über Schwefelsäure, so erhält man eine *vollkommen farblose, voluminöse* und *lockere Substanz.*

Bei Prüfung derselben auf N wurden nur sehr unbedeutende Mengen NH_3 erhalten (in Folge einer unerheblichen

Beimischung einer Proteïnsubstanz). Die C- und H-Bestimmung ergab nach dem Trocknen bei 110° C. die folgenden Resultate:

0,295 Grm. gaben 0,011 Grm. Asche (als Rückstand im Platinschiffchen).

0,295 Grm. gaben 0,463 CO_2 und 0,16 Wasser = 0,1263 C und 0,0177 H.

Unter Abzug der Asche berechnet sich die Zusammensetzung:

C	44,4
H	6,23
O	49,37

welche sehr genau der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht.

Das so getrocknete Gummi löst sich fein gepulvert langsam in Wasser, bildet aber selbst bei Anwendung grösserer Mengen Wasser, z. B. 1 Th. Substanz mit 25—30 Th. Wasser, eine nicht ganz klare dickflüssige Lösung, die nur träge aus dem Glase fliesst und schwierig filtrirt. Wässeriger Weingeist löst auch nach längerer Zeit nicht ganz vollständig wieder auf, erzeugt aber auch, wenn nicht sehr viel mehr als die etwa 30—40fache Menge angewandt wird, eine sehr schleimige, schwer filtrirende Lösung. Beim Verdunsten der wässerigen oder weingeistigen Lösung bleibt ein klarer, durchsichtiger, dem arabischen Gummi ähnlicher, wenig gelb gefärbter Rückstand, welcher sich wie die ursprüngliche Substanz verhält.

Kupfervitriol und Kali geben in den Lösungen einen sehr voluminösen schleimigen Niederschlag von hellblauer Farbe, unlöslich in überschüssigem Kali und unveränderlich in der Hitze. Bleiessig, Bleizucker und salpetersaures Quecksilberoxydul fällen nicht.

Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen die Substanz nur theilweise auf; sie ballt sich beim Kochen zu durchscheinenden, meist etwas gelblich gefärbten Klümpchen (in grösseren Stückchen angewandt, gequollnem Kirschgummi ähnlich) zusammen.

Die wässerige und weingeistige Lösung zeigten keine Einwirkung auf polarisirtes Licht; da concentrirtere Lösun-

gen nicht durchsichtig genug sind, konnten freilich nur verdünnte für diese Prüfung benutzt werden.

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man stark rechts drehenden, schwer krystallisirenden Zucker (Dextrose). 1 Grm. Substanz gab mit 100 C.C. verdünnter Säure (1 : 20) erst 4 Stunden im Wasserbade, dann 4 Stunden hindurch unter oftmaliger Erneuerung des verdunsteten Wassers gekocht 0,82 Grm. Zucker (mit Fehling'scher Cu-lösung bestimmt); nach nur 3stündigem Kochen mit stärker verdünnter Säure erhielt ich von 1 Grm. nur 0,45 Grm. Zucker. Die so gewonnene Zuckerlösung zeigte, mit Kreide neutralisirt, Gyps durch Alkohol ausgefällt, dann verdampft, in Wasser gelöst und durch Kohle völlig entfärbt, im Polarimeter starke Ablenkung nach Rechts; nachdem ich dieselbe wieder zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft hatte, bildete sich bei wochenlangem Stehen eine Anzahl kleiner Krystalle ohne bestimmt erkennbare Form.

Die angegebenen Eigenschaften des Gummi erweisen eine so grosse Aehnlichkeit mit den als *Pflanzenschleim* bezeichneten Stoffen, dass man es ebensowohl als *Pflanzenschleim* bezeichnen könnte. Dasselbe ist fertig gebildet im Roggensaamen vorhanden, ertheilt dem aus Roggenmehl bereiteten Teige die eigenthümliche Schlüpfrigkeit, die man an diesem beobachtet und trägt wohl nicht unwesentlich zur Verstärkung der bekannten Klebkraft des aus Roggenmehl dargestellten Kleisters bei.

Man gewinnt den Körper am einfachsten und nahezu rein auf die Weise, dass man Roggenmehl mit so viel 50procentigem Weingeist mischt, dass letzterer das Mehl noch 4 bis 5 Zoll hoch bedeckt, dann in den ersten 24 Stunden häufig kräftig durchschüttelt, hiernach durch Decantiren klärt. Die *völlig klare*, mit dem Heber abgezogene Lösung wird mit viel starkem Alkohol vermischt und durch diesen gefällt.

Es zeigt diess Gummi, das man *Schleimgummi* nennen könnte, nur wenig Aehnlichkeit mit dem Körper, welchen v. Bibra*) als Roggengummi beschrieben hat. Dieses ist

*) v. Bibra, die Getreidearten und das Brot, p. 292.

unlöslich in Weingeist, rothbraun gefärbt und wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung oder nach wiederholtem Auflösen unlöslich in Wasser; neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd geben in der wässerigen Lösung starke Niederschläge. Ich habe diese Angaben von v. Bibra nicht näher untersucht; da aber das Gummi aus dem wässerigen Extract des Roggenmehls erhalten wurde, so musste es auch die von mir dargestellte farblose Substanz enthalten. Daher bin ich fast geneigt zu glauben, dass das v. Bibra'sche Roggengummi keine reine Substanz ist, sondern ein Gemenge von Schleimgummi mit einem stark gefärbten stickstoffhaltigen Körper.

---

2) Cholesterin und Palmitinsäure im Fette des Roggens.

Das Gemenge von Fetten, welches man aus ätherischen oder in der Wärme dargestellten alkoholischen Extracten des Roggens erhält, ist tief braunroth gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur sehr dickflüssig und sondert bei längerem Stehen eine gewisse Menge fester Fette ab. Vermischt man dasselbe darnach wieder mit wenig Aether, so wird das Oleïn so dünnflüssig, dass man den grössten Theil desselben auch bei niedriger Temperatur durch Filtriren von den festen Ausscheidungen trennen kann. Den Filterinhalt presste ich darnach zwischen Papier stark aus und behandelte ihn dann mit warmem Alkohol, welcher, sofern ätherische Lösung des Roggens angewendet war, einen sehr schwer löslichen farblosen Rückstand liess. Ich kochte diesen mit 25procentiger Natronlauge, wusch die grösstentheils nicht verseifte, in der Hitze geschmolzene Masse mit warmem Wasser und löste dann in Aether.

Aus der ätherischen Lösung krystallisirten nun während der Erkaltung grosse glänzende durchsichtige Blätter.

Die so möglichst rein dargestellte Substanz färbt sich mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Eisenchlorid erhitzt *schön blau* (Reaction von Schiff); mit Salpetersäure vorsichtig eingetrocknet unter Zufügung von Ammoniak *hochroth;* mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben und Chloroform hinzu-

gefügt erhält man nach einiger Zeit eine *schön blaue* bis violette Lösung.

Nach diesen Reactionen ist die Substanz *Cholesterin*, das ich schon früher auch im Weizen aufgefunden habe*).

Die in warmem Alkohol gelösten festen Fette wurden nach Verdampfung des Alkohols mit Natronlauge verseift, die Seifenlösung mit essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether behandelt, so lange noch ölsaures Blei sich löste, das rückständige Bleisalz dann mit Salzsäure zersetzt. Aus der alkoholischen Lösung der freien Säuren wurden durch alkoholische Lösung von essigsaurem Blei zwei Fällungen dargestellt, die bei der Analyse folgende Resultate gaben:

1. Fällung.

0,4595 Substanz gaben 0,9035 $\mathrm{CO_2}$ und 0,3454 Wasser = 0,2464 C und 0,0384 H.

2. Fällung.

0,3775 Substanz gaben 0,7405 $\mathrm{CO_2}$ und 0,291 Wasser = 0,202 C und 0,032 H.

Es enthalten die Niederschläge:

	I.	II.
C	53,62	53,51
H	8,36	8,47

welche Zahlen verglichen mit der Zusammensetzung des *palmitinsauren* Bleis ($\mathrm{C_{16}H_3PbO_2}$), C = 53,26 p.C.; H = 8,64 p.C., wohl keinen Zweifel darüber lassen, dass die zur Untersuchung verwendete Fettsäure aus Roggen fast *reine Palmitinsäure* war. Eine Differenz in den gefundenen und den aus der Formel berechneten Zahlen erklärt sich durch einen geringen Gehalt an Oelsäure, was durch die Schmelzpunkte der aus den Niederschlägen wieder abgeschiedenen Säuren bestätigt wird. Die Säure aus I. schmolz bei 56,8° C., aus II. bei 59,5°.

Es folgt aus diesen Bestimmungen, dass in dem zur Darstellung benutzten Roggen *kein Stearin* und *keine Stearinsäure* enthalten sein konnte.

Es scheint indessen *Palmitin* nicht das einzige feste Fett

*) Dies. Journ. 88, 451.

des Roggens zu sein; die von Palmitin und Cholesterin abfiltrirte Fettmasse setzte bei längerem Stehen unter langsamer Verdunstung der geringen Menge hinzugefügten Aethers eine voluminöse, beinahe gallertartige Substanz ab, wahrscheinlich die Verbindung eines niederen Gliedes der Reihe der festen Fettsäuren. Leider wurde die Untersuchung durch einen Unfall, bei welchem auch die gesammte Menge des dunkelbraunen öligen Fettes (etwa 5 Loth) verloren ging, vereitelt.

Die Ausbeute an Palmitin und Cholesterin war sehr gering, so dass der Gehalt von diesen Fettkörpern im Roggen als sehr gering angesehen werden muss.

Uebrigens kann ich bestätigen, was schon v. Bibra bezüglich des Roggenfettes bemerkt, dass dasselbe in reinem Zustande und frisch den eigenthümlichen Geruch bietet, den man bei Getreide oder frischem Mehlteig wahrnimmt. Verseift man das Fettgemenge, so tritt ein sehr starker, angenehm gewürziger Geruch auf, und in der verdünnten Seifenlösung steigen langsam farblose Oeltropfen an die Oberfläche, von welcher Natur diese sind, habe ich aus dem eben angeführten Grunde nicht untersuchen können.

---

3) Buttersäuregährung des Roggenmehls.

Roggenmehl war bei Sommertemperatur mit viel Wasser, das $^1/_{10}$ p.C. Kalihydrat gelöst enthielt, vermischt worden. Die Mischung blieb statt einiger Stunden einen Tag stehen, und ich fand sie dennoch in voller lebhafter Gährung. Die Flüssigkeit reagirte stark sauer; nachdem sie mit Kali wieder alkalisch gemacht war, hielt die Gährung noch bis zum 4. Tage an, zeigte sich dann aber als beendet. Man nahm nun die über dem Mehl stehende Flüssigkeit mit dem Heber ab, dampfte bis zu geringem Volumen ein und destillirte den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so dass die zuerst und die zuletzt übergehende Flüssigkeit für sich gesammelt wurde. Die stark sauren Destillate hatten den Geruch reiner Buttersäure; sie wurden mit Kali neutralisirt, durch Eindampfen concentrirt und dann mit Silberlösung gefällt. Die erhaltenen weissen käsigen Niederschläge löste man, nach-

dem sie auf dem Filter gesammelt waren, in wenig kochendem Wasser wieder auf und liess krystallisiren.

Die Silbersalze aus dem 1. und 2. Destillat gaben nun getroeknet:

I. Destillat.	II. Destillat.
Ag = 56,2 p.C.	Ag = 55,4 p.C.
0,729 Substanz gab Ag 0,410.	0,675 Substanz gab Ag 0,3745.

Da buttersaures Silber ($C_4H_7AgO_2$) 55,4 p.C. Ag enthält so folgt, dass sieh bei der erwähnten Gährung des Roggenmehls in alkalischer Flüssigkeit fast aussehliesslich *Buttersäure* und eine nur sehr geringe Menge einer anderen Säure gebildet hat.

Es ist wahrscheinlich, dass im Mehle vorhandener Zueker — dessen Anwesenheit freilieh vielfach bestritten wird — diese bei der Temperatur von 18—20° C. verhältnissmässig raseh eingetretene Gährung begünstigt hat.

XLIII.

Ueber das hippursaure Eisenoxyd und seine Anwendung zur Bestimmung der Hippursäure.

Von

Dr. E. Salkowski.

Die ausführliehen Lehr- und Handbücher der organisehen Chemie geben über das hippursaure Eisenoxyd fast übereinstimmend Folgendes*) an: „Neutrales anderthalb Chloreisen giebt mit kaltem hippursauren Kali einen hellisabellgelben Niederschlag, welcher in heissem Wasser oder beim Troeknen bei 30° unter Ausseheidung von Wasser zu einer braunen terpentinartigen Masse zusammenfliesst. Unlöslich in Wasser, leicht löslieh in Weingeist, besonders in heissem, scheidet sieh beim Erkalten theils amorph, theils in Büscheln von rothen, sehiefen rhombischen Säulen aus.“ Ueberall, auch in der Originalarbeit von Sehwarz**), vermisst man eine genaue

*) Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl. Bd. 6, p. 63.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 54, 29.

Angabe der Formel, nur Wreden*) giebt, gelegentlich seiner Methode zur Titrirung der Hippursäure im Harn, an, dass das hippursaure Eisenoxyd die Zusammensetzung

$$Fe_2O_3 3(C_{18}H_8NO_5)$$

habe. Bei einer Darstellung des in Rede stehenden Salzes beobachtete ich Erscheinungen, welche mir die oben angegebene Zusammensetzung von vornherein unwahrscheinlich machten. Fällt man nämlich eine verdünnte Lösung von neutralem hippursauren Natron durch tropfenweisen Zusatz einer möglichst neutralen Eisenchloridlösung, bis in einer Probe des Filtrats ein weiterer Zusatz nichts mehr fällt, so hat das Filtrat und das Waschwasser eine stark saure Reaction und scheidet beim Stehen von selbst oder nach dem Eindampfen Krystalle von Hippursäure ab. Sättigt man ferner das Filtrat mit kohlensaurem Natron, filtrirt von einem geringen Niederschlag von Eisenoxyd ab, der vom Ueberschuss des Fällungsmittels herrührt, und versetzt dann das Filtrat, nachdem man es nöthigenfalls vorher mit Salzsäure wieder neutralisirt hat, mit Eisenchlorid, so scheidet sich aufs Neue ein isabellfarbener Niederschlag von hippursaurem Eisenoxyd ab. Das Filtrat dieses Niederschlages enthält wiederum etwas freie Hippursäure. Mit einem Wort: es wird bei dieser Fällung stets Hippursäure frei und es ist unmöglich, aus einer neutralen Lösung von hippursaurem Natron alle Hippursäure durch Eisenchlorid auszufällen. Hippursäure kann aber nicht frei werden, wenn die Zersetzung nach der Formel

$$3(NaO,C_{18}H_8NO_5) + Fe_2Cl_3 = Fe_2O_3,3(C_{18}H_8NO_5) + 3NaCl$$

vor sich geht, es muss somit ein basisches Salz entstehen. — Wäscht man den Niederschlag so lange aus, bis im Waschwasser kein HCl durch Silberlösung mehr nachweisbar, trocknet ihn dann bei 105°, so ergiebt die Analyse für ihn in der That die Zusammensetzung $Fe_2O_3,2(C_{18}H_8NO_5)$. In 3 Proben erhielt ich folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Rückstand nach der Einäscherung	in p.C.
0,4930 Grm.	0,0945 Grm.	19,16 p.C. Fe_2O_3
0,309 „	0,057 „	18,41 „
0,466 „	0,0885 „	18,98 „

*) Dies. Journ. 77, 447.

Das Mittel aus den 3 Bestimmungen 18,85 p.C. stimmt hinreichend genau mit dem durch die Formel erforderten Eisengehalt von 19,04 p.C. überein. Die Umsetzung erfolgt nach der Formel:

$$Fe_2Cl_3 + 3(NaO,\overline{Hipp}) = Fe_2O_3,2\overline{Hipp} + 3\,NaCl + \overline{Hipp}.$$

Das hippursaure Eisenoxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich, namentlich nicht bei gleichzeitiger Anwesenheit freier Hippursäure, daher bekommt man, auch wenn man zu einer grösseren Quantität hippursaures Natron wenige Tropfen Eisenchloridlösung setzt, im Filtrat immer schon die Eisenreaction mit Schwefelcyankalium, trotzdem durch Zusatz von Eisenchlorid noch mehr gefällt wird, daher ist auch im Waschwasser, man mag waschen, wie lange man wolle, stets Eisen enthalten, auch wenn lange kein HCl und Natron (durch Flammenfärbung) mehr nachweisbar ist. In überschüssigem Eisenchlorid ist das Salz ziemlich leicht löslich.

Erhitzt man das frischgefällte hippursaure Eisenoxyd im feuchten Zustande, so erleidet es schon bei ca. 35 — 40° eine sehr bemerkenswerthe Veränderung: es sinkt, wie allgemein angegeben wird, zu einer harzartigen braunschwarzen dichten Masse zusammen, welche in der Wärme weich und klebrig ist, in der Kälte erstarrt und spröde wird. Diese Veränderung beschränkt sich aber nicht, wie man bisher annahm, auf die Form, sondern ist gleichzeitig eine stoffliche. Auf diese Vermuthung führte mich folgende Beobachtung: ist das hippursaure Eisenoxyd beim Erhitzen nur noch wenig feucht und gröblich zertheilt, so sieht man aus jedem Partikelchen ein Tröpfchen austreten, welches beim Erkalten krystallisirt. Die Krystalle erweisen sich als Hippursäure. Ich schloss daraus, dass beim Erhitzen wahrscheinlich ein noch basischeres Salz entstehe. Um diese Voraussetzung zu prüfen, wurde eine Quantität gut ausgewaschenes frischgefälltes hippursaures Eisenoxyd in ganz feuchtem Zustande erhitzt, die darüber stehende, stark sauer reagirende Flüssigkeit abgegossen, die amorphe braune Masse nach dem Erkalten gepulvert und so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirte, alsdann

Digitized by Google

bei 105° getrocknet und eingeäschert. — Bei 3 Analysen erhielt ich:

Angewandte Substanz	Rückstand Fe_2O_3		
0,3135 Grm.	0,0735 Grm.	= 23,44 p.C.	Mittel 23,81 p.C.
0,623 „	0,149 „	= 23,92 „	
0,361 „	0,0870 „	= 24,09 „	

Die Formel $2Fe_2O_3,3\overline{Hipp}$ erfordert 23,88 p.C. Dieses entspricht, wie man sieht, fast völlig dem erhaltenen Resultat. Wir haben es sonach nicht mit einer Modification, sondern mit einer neuen Verbindung zu thun. Unter gewissen Verhältnissen erhält man diese Verbindung auch ohne Erwärmen, nämlich beim Fällen sehr concentrirter Lösungen von hippursaurem Natron, dann jedoch nie rein, sondern vermischt mit dem ersterwähnten Salz: es lagert sich dabei in zähen Klumpen am Boden des Gefässes ab. Die Verbindung $Fe_2O_3,3\overline{Hipp}$ habe ich nie erhalten können.

R. Wreden hat vor einiger Zeit ein Verfahren angegegeben, die Hippursäure im Harn durch Titriren mit einer Eisenchloridlösung quantitativ zu bestimmen*) Sein Verfahren ist seitdem, theils mit, theils ohne Kritik, in verschiedene Hand- und Lehrbücher der organischen und physiologischen Chemie übergegangen, ohne indessen, soviel mir bekannt, eine eingehende Prüfung zu erfahren. Hoppe-Seyler sagt**) über die Methode ganz kurz: „sie ist ohne brauchbares Resultat geblieben," fast wörtlich dasselbe, jedoch ebenfalls ohne Angabe des Grundes v. Gorup-Besanez***). Ich kam auf den Gedanken, das Wreden'sche Verfahren einer Prüfung zu unterwerfen, als ich, auf seinem Princip fussend, Hippursäure aus Harn darstellen resp. nachweisen wollte. Der nach Ausfällung der Phosphorsäure und genauer Neutralisation des Harns durch neutrale Eisenchloridlösung entstehende Niederschlag, der reines hippursaures Eisenoxyd

*) Dies. Journ. **77**, 446.

**) Hoppe-Seyler: Handbuch der physiologisch-chemischen Analyse, 2. Aufl., p. 263.

***) v. Gorup-Besanez: Lehrbuch der physiologischen Chemie, 2. Aufl., p. 525.

sein sollte, wich in seinen Eigenschaften so erheblich von diesem ab, dass ich mich entschloss, ihn näher zu untersuchen. Wreden hat sich auffallender Weise nicht weiter um den Nachweis bemüht, dass der fragliche Niederschlag hippursaures Eisenoxyd ist, sondern es als selbstverständlich angenommen. Diese Annahme ist aber durchaus unrichtig.

1) Während das hippursaure Eisenoxyd in heissem Weingeist beträchtlich löslich, lösten sich von ihm nur sehr gegeringe Spuren. 2) Während das hippursaure Eisenoxyd, in feuchtem Zustand erhitzt, sich in ein basischeres Salz, eine harzähnliche Masse umwandelt und dabei beträchtlich mechanisch gebundenes Wasser abgiebt, bleibt der Niederschlag unverändert. 3) Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt das hippursaure Eisenoxyd Benzingeruch, der obige Niederschlag dagegen Ammoniak. 4) Beim Erhitzen auf einem Platinblech verglimmt das hippursaure Eisenoxyd, indem es sich aufbläht und hinterlässt trocknes rothes Eisenoxyd, der Niederschlag dagegen sinkt, ohne sich aufzublähen, zu einer dichten schwarzen Masse von Eisenoxyduloxyd zusammen, die erst bei heftigem Glühen in Eisenoxyd übergeht. Dabei verbreitet er den Geruch nach verbrannten Federn, während das hippursaure Eisenoxyd beim Einäschern den eigenthümlichen Geruch der Benzoylverbindungen giebt. 5) Uebergiesst man hippursaures Eisenoxyd mit Salzsäure, so löst es sich unter Ausscheidung eines weissen Pulvers, das durch Umkrystallisiren etc. leicht als Hippursäure zu erkennen ist. Der erwähnte Niederschlag aber löst sich in Salzsäure zu einer ganz undurchsichtigen braunrothen Flüssigkeit, aus der sich im Verlauf einiger Tage braune, unter dem Mikroskope völlig amorphe Massen niederschlagen. Dass der Niederschlag übrigens Hippursäure oder Benzoësäure enthält, beweist der Geruch nach Nitrobenzin, welcher auftritt, wenn man nach Linke eine Probe in Salpetersäure löst, zur Trockne dampft und den Rückstand in einem Glasröhrchen erhitzt, allein es sind eben nur Spuren.

Den genauen Nachweis der Hippursäure führte ich in folgender Weise. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit kohlensaurer Natronlösuug einige Zeit gekocht. Es ent-

Digitized by Google

stand dabei eine sehr dickflüssige, fast gallertartige braunrothe Flüssigkeit, welche auch nach Zusatz von Wasser äusserst schwierig filtrirte. Das Filtrat war völlig klar, dunkelbraunroth, reagirte alkalisch; Zusatz von kohlensaurem Natron veränderte es nicht, nach Zusatz einer Säure fielen beträchtliche Mengen von Eisenoxyd, ebenso beim energischen Kochen der stark verdünnten Flüssigkeit, es enthielt somit lösliches Eisenoxyd. Durch starke Verdünnung (ca. auf das 8fache) und energisches Kochen wurde nun sämmtliches Eisenoxyd gefällt, das Filtrat zur Syrupsdicke eingedampft, mit Salzsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit Kalkmilch erwärmt, filtrirt, eingedampft, mit Salzsäure angesäuert. Nach einigen Tagen schieden sich Hippursäurekrystalle ab, stark verunreinigt durch eine harzartige, beim Erwärmen ölige Tropfen bildende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Lösung von kohlensaurem Natron leicht lösliche, äusserst penetrant riechende Materie. Die Krystalle wurden chemisch und mikroskopisch geprüft. — Auch wenn man grössere Mengen des Niederschlags wiederholt mit Alkohol auskocht, diesen zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Salzsäure übergiesst, erhält man Hippursäurekrystalle. 6) Endlich ergiebt die Einäscherung des gut gewaschenen, bei 150° getrockneten Niederschlags 37—40 p.C. Fe_2O_3 als Rückstand.

Ich erhielt bei 3 Bestimmungen, zu denen das Material aus verschiedenen Partien frischen Harnes dargestellt war, folgende Zahlen:

Angewandte Substanz	Fe_2O_3	
0,880 Grm.	0,353 Grm.	= 40,11 p.C.
0,4025 „	0,161 „	= 40,00 „
0,4235 „	0,158 „	= 37,21 „

Dazu kommt noch, dass das hippursaure Eisenoxyd schon in Wasser, wenigstens bei gleichzeitiger Anwesenheit der bei der Umsetzung stets frei werdenden Hippursäure, wie ich oben erwähnt habe, etwas löslich ist, noch viel mehr aber im Harn. In der That gelingt es, wenn man genau nach Wreden's Angabe verfährt, bis man die Endreaction auf dem Blutlaugensalzpapier bekommt, leicht, im Filtrat die Hippur-

säure nachzuweisen. Ich erhielt in einem Fall aus dem Filtrat von ca. 800 C.C. Harn 0,061 Grm. Hippursäure.

Der Umstand, dass das Eisenchlorid hippursaures Natron nie vollständig fällt, würde die Richtigkeit der Methode wohl nicht beeinträchtigen, da bei der Umsetzung, auch wenn 1 At. Hippursäure frei wird, doch immer 1 At. Fe_2Cl_3 3 At. Hippursäure entspricht; zur Bestimmung der Hippursäure im Harn ist das Princip aber ganz unanwendbar.

Selbstverständlich fallen mit der Methode auch die damit gewonnenen Resultate, deren geringe Uebereinstimmung mit älteren Angaben, auch wenn man die Ungenauigkeiten der Methoden berücksichtigt, sehr auffallend war. Wreden schätzte nach seiner Methode den Hippursäuregehalt im Mittel auf 0,308 p.C., während nach den Angaben von Bence Jones und Thudichum von einem Erwachsenen im Mittel höchstens 0,5 Grm. in 24 Stunden ausgeschieden wird.

XLIV.

Bestimmung der stickstoffhaltigen organischen Materien im Wasser.

Die Ermittelung der organischen stickstoffhaltigen Substanzen im Trinkwasser ist bekanntlich eine der schwierigsten Aufgaben des Analytikers und bis jetzt noch nicht einmal auszuführen versucht. Blyth und Hofmann in ihrem Bericht an das Gesundheits-Commite (1856) deuten den Weg an, welcher einzuschlagen sei, indem man nach Abzug des Stickstoffs, der dem Ammoniak und der Salpetersäure angehört, vom Gesammtgehalt des Wassers an Stickstoff zu einem Schluss auf den Gehalt an anderen Stickstoffverbindungen gelange, aber sie verschweigen nicht, wie verwickelt dieser Weg sei und wie wenig er Hoffnung auf zuverlässige Resultate gebe, abgesehen davon — wollen wir hinzufügen — dass man aus dem so gewonnenen Resultate keine Anhaltspunkte zum Schluss auf die Natur der angezeigten Stickstoffverbindungen gewinnt.

Es haben nun jüngst A. Wanklyn, E. Chapman und M. Smith eine Reihe Versuche ausgeführt, auf Grund deren sie sicher zu sein glauben, sowohl Ammoniak für sich, als das aus dem Harnstoff und aus den Albuminsubstanzen herstammende bestimmen zu können (Journ. Chem. Soc. [2], 5, 445).

Die Vff. ermitteln zunächst mit Nessler's Reagens den Ammoniakgehalt des zu untersuchenden Wassers colorimetrisch quantitativ, dann destilliren sie 1 Liter des Wassers mit ca. 2 Grm. kohlensaurem Natron und sammeln nach einander 3mal je 100 C.C. auf, in denen ebenfalls mit Nessler's Reagens das Ammoniak bestimmt wird. Dieses stammt nach den Vff. nur aus dem Harnstoff oder aus fettigen Ammoniaksalzen, da die Albuminsubstanzen nicht, der Harnstoff dagegen vollständig durch kohlensaures Natron zerlegt wird.

Hierauf wird die Destillation weiter fortgesetzt unter Zusatz von 20 C.C. einer sehr concentrirten Kalilauge, davon sammelt man 300 C.C. Destillat. Endlich wird die Destillation beschlossen, indem man noch etwa 0,3 Grm. $\dot{K}\dddot{M}n$ und wenn nöthig noch reines Wasser (100 — 200 C.C.) hinzufügt. Hiervon zieht man ebenfalls 300 C.C. Destillat über. Beide Destillate werden, wie vorher, mit Nessler's Reagens geprüft und enthalten den Ammoniakgehalt aus den Albuminsubstanzen, und zwar das mit blossem Kali erhaltene $^1/_3$, das mit übermangansaurem Kali gewonnene die anderen $^2/_3$.

Wir übergehen die Belege, welche die Vff. in mehreren Proben der analysirten Londoner Gewässer geben, weil eine Controle für die gegebenen Daten durch eine andere Analysirmethode nicht gegeben ist und die Untersuchung ein und desselben Wassers an verschiedenen Tagen ungleichen Ammoniakgehalt zeigen muss, da, wie die Vff. beobachtet haben, die stickstoffhaltigen Substanzen während des Stehens des Wassers in fortdauernder Zersetzung begriffen sind. Es war z. B. der Ammoniakgehalt in einem frischen Wasser 1,85 Mgrm. im Liter, am folgenden Tage 2,0 Mgrm.

Die von den Vff. aufgestellte Tabelle lehrt, dass sie Albuminsubstanzen sehr häufig in den Trinkwassern fanden, namentlich in den oberflächlichen Schichten, nur tiefe Brunnen waren zu Zeiten ganz frei davon.

Digitized by Google

Die vorstehend beschriebene Methode erklärt D. Campbell (The Laboratory No. 25, Septbr., 1867, p. 435) für völlig unzuverlässig auf Grund eigener Erfahrungen. Denn

1) kann man den Ammoniakgehalt des Wassers, ohne etwas davon abzudestilliren, nicht mit Nessler's Reagens bestimmen,

2) erfährt man nicht den wahren Gehalt an Ammoniaksalzen, wenn man nicht kohlensaures Alkali zufügt und man gewinnt also auf diese Weise immer zugleich einen Theil des Ammoniaks aus dem Harnstoff.

3) Es wird aber auch der Harnstoff durch kohlensaures Natron nicht vollständig zersetzt, wenn nicht die Verdünnung eine viel grössere ist, als wie sie die Vff. in ihren Versuchen angeben. Dafür bringt der Vf. Belege bei.

4) Wenn man ganz frisches Eiweiss in sehr verdünnter Lösung mit kohlensaurem Natron destillirt, so enthält das Destillat Ammoniak; wird hernach Kalilauge zugesetzt, so ist das nun übergehende Destillat frei von Ammoniak, und dieses erscheint erst wieder, wenn übermangansaures Kali zum Retorteninhalt gesetzt und weiter destillirt wird.

Der Vf. hat seine Versuche möglichst so vorsichtig und namentlich mit so schneller Destillation ausgeführt, wie Wanklyn, Chapman und Smith es vorschreiben und so viele er davon auch austellte, alle gaben dem Verfahren der letzteren ungünstige Resultate.

XLV.

Die höheren Homologen des Chinolins.

Bei dem weiteren vergleichenden Studium der durch trockene Destillation des Cinchonius entstehenden Basen und derer des Kohlentheers ist Gr. Williams (The Laboratory, Mai, No. 7, p. 109) auf einen sehr schönen orangefärbenden Stoff gestossen. Dabei war es nöthig, die Zusammensetzung der weniger flüchtigen Theile des Destillats genauer zu untersuchen und das Resultat dieser Untersuchung theilt der Vf. zunächst mit.

Digitized by Google

In seinen früheren Mittheilungen hatte er angegeben, dass die Basen von höherem Siedepunkt bis zum Gliede $C_{16}H_{21}N$ gehen und sich auf keine andere Weise gut von einander trennen lassen, als durch fractionirte Krystallisation ihrer Platinchloriddoppelsalze. Hierbei erhielt er eine Kleinigkeit Rückstände, die nun weiter untersucht wurden.

Man destillirte bei so niedriger Temperatur als möglich und fing das Uebergehende in gewissen Temperaturabständen für sich auf, kochte jeden Theil mit Salzsäure, um Pyrrol und dgl. zu entfernen und verwandelte schliesslich alles in Platinsalze. Da diese aber unlöslich waren, konnte man sie nicht durch fractionirte Krystallisation trennen und darum wurde fractionirte Fällung angewendet.

Um die Basen von andern störenden Beimengungen zu befreien, muss ihre salzsaure Lösung zuerst mit etwas Salpetersäure erhitzt werden, wodurch erstere verharzen. Dann erhält man durch Platinchlorid reine glänzend gelbe Niederschläge, die nicht bei 100° schmelzen und kein Wasser zurückhalten.

Die bei der fractionirten Fällung zuerst sich abscheidenden Salze enthalten die Basen vom höchsten Atomgewicht.

Dispolin, $C_{11}H_{11}N$. Diese in dem zwischen 282° und 304° siedenden Theil enthaltene Base erfordert eine sehr umständliche Behandlung, wenn ihr Platinsalz rein erhalten werden soll. Es muss ihr Hydrochlorat zuvor mit Salpetersäure behandelt und nur diejenige Fällung benutzt werden, deren Platinsalz schön orangefarbig ist. Die Zusammensetzung desselben ist: $C_{11}H_{11}N.HCl.PtCl_2$. In hoher Temperatur in einer Retorte erhitzt, giebt es eine Base, die in Salzsäure aufgefangen und mit Platinchlorid gefällt ein Platinsalz von demselben Platingehalt wie das ursprüngliche giebt. [Wo bleibt die Chlorwasserstoffsäure und das Chlor des Platinchlorids? Die Red.]

Tetrahirolin, $C_{12}H_{13}N$. Diese Base steckt in dem Antheil, welcher über 304° kocht und wird auf ähnliche Art wie die vorige gereinigt. Das fünfte Präcipitat mit Platinchlorid hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N.HCl.PtCl_2$.

Pentahirolin, $C_{13}H_{15}N$, liess sich leichter als die vorige isoliren. Ihr Platinsalz hatte die Zusammensetzung

$$C_{13}H_{15}N.HCl.PtCl_2.$$

Isolin, $C_{14}H_{17}N$. Für die Existenz dieser Base hat der Vf. nur die Zusammensetzung des siebenten Niederschlags, der 24,62 Platin enthielt, während die Rechnung 24,44 verlangte.

Ettidin, $C_{15}H_{19}N$. Die sechste Fällung aus dem Oel, welches gegen das Ende der Destillation überging, hatte den Platingehalt (23,38 p.C.), den das Chloroplatinat obiger Base fordert (23,60 p.C.). Immer aber war dem Platinsalz eine gewisse Verunreinigung anhängend, die den Gehalt der Bestandtheile oft beträchtlich von der Berechnung abweichen machte und trotz aller Mühe sich nicht ergründen liess.

Validin, $C_{16}H_{21}N$. Dieses achte Homolog des Chinolins fand sich in geringer Menge in dem allerletzten Antheil des Destillats. Es unterscheidet sich vom Cinchonin durch den Mindergehalt von C_4H_3NO, und der Vf. meint, dass in dem Destillat des Cinchonins sauerstofffreie Basen vorhanden seien, welche eben so viel Kohlenstoffäquivalente enthalten, als die Cinchona-Alkaloïde selbst.

Nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse sind die beiden isomeren Reihen so beschaffen:

Chinolin	C_9H_7N	Leukolin
Lepidin	$C_{10}H_9N$	Iridolin
Dispolin	$C_{11}H_{11}N$	Kryptidin
Tetrahirolin	$C_{12}H_{13}N$	
Pentahirolin	$C_{13}H_{15}N$	
Isolin	$C_{14}H_{17}N$	
Ettidin	$C_{15}H_{19}N$	
Validin	$C_{16}H_{21}N$	

XLVI.

Neue Untersuchungen über die Isomerie des Chlor-Aethyls und des gechlorten Propylens.

Von

Alphons Oppenheim.

(Erste Abhandlung.)

(Monatsber. d. Berl. Akad. Juli 1867.)

In einer früher veröffentlichten Arbeit (dies. Journ. **98**, 499) ist es mir gelungen, die Isomerie zweier Körper nachzuweisen, welche man bis dahin häufig für identisch gehalten hatte. Das gechlorte Propylen unterscheidet sich vom Chlorallyl durch sein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Natriumäthylat. Da die Isomerie eine an Wichtigkeit immer zunehmende Rolle im System unserer Kenntnisse einnimmt, so habe ich die Frage von der Verschiedenheit dieser Chlorverbindungen weiter verfolgt und will hier die mit Sicherheit gewonnenen Resultate mittheilen.

Unter den Reactionen, welche sich für eine solche Untersuchung darbieten, habe ich solche gewählt, welche dazu dienen können, Kohlenwasserstoffe in Alkohole oder Pseudoalkohole zu verwandeln. Ich wünschte auf diese Weise zugleich die Frage zu erörtern, ob das eine oder das andere meiner Chlorüre nicht einen gechlorten Alkohol oder Pseudoalkohol zu liefern vermöge.

Zu diesem Zwecke habe ich Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure, Brom und Wasserstoffsuperoxyd mit ihnen in Berührung gebracht.

Die Wirkung der Schwefelsäure auf gechlortes Propylen ist durchaus neu und unerwartet.

Weit entfernt sich mit diesem Körper zu verbinden entwickelt vielmehr die Schwefelsäure in der Kälte damit Ströme von Chlorwasserstoffsäure, während die Flüssigkeit klar und farblos bleibt. Es ist nöthig das entwickelte Gas durch Wasser zu leiten, um das fortgerissene Chlorür zurückzuhalten.

Der übrig bleibende Rest C_3H_5 bleibt mit dem Schwefel-

säurerest HSO_4 verbunden, in einer Weise, die ich später aufzuklären hoffe. Es kam mir fürs Erste darauf an die Zersetzung dieser Producte mit Wasser zu studiren. Diese erfolgt leicht bei der Destillation mit der acht- oder zehnfachen Wassermenge. Das lösliche Destillat wird durch kohlensaures Kalium abgeschieden. Es siedet zwischen 56 und 58° und liefert bei der Analyse Zahlen, welche der Formel

$$C_3H_6O$$

entsprechen. Die Eigenschaften dieser Verbindung zeigen, dass dieselbe kein Allylalkohol oder Allylhydrat, dass sie vielmehr nichts anderes ist, als Aceton. Sie verbindet sich mit saurem schwefligsauren Natrium, wird durch feuchtes Silberoxyd zu Ameisensäure und Essigsäure oxydirt, und hat den Siedepunkt und Geruch des Acetons.

Die angeführten Reactionen verlaufen aber im Sinne der folgenden Gleichungen, in welche ich genöthigt bin, ein hypothetisches Glied, die noch nicht untersuchte Schwefelsäureverbindung, einzuführen.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ | \\ CH_2 \end{array} + H_2SO_4 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(\overset{\text{II}}{SO_4}) \\ | \\ CH_2H \end{array} + HCl$$

gechlortes Propylen.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(\overset{\text{II}}{SO_4}) \\ | \\ CH_2H \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2SO_4$$

Aceton

Auf Chloramyl, auf das Chlorhydrin des Glykols, auf Chlorbenzyl wirkt Schwefelsäure in ähnlicher Weise, indem sie Ströme von Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Das Chlor dieser Verbindungen verhält sich aber völlig analog dem Reste HO des Alkohols, der mit einem Atom Wasserstoff der Schwefelsäure zu Wasser zusammentritt, während sich das Aethyl mit dem Schwefelsäurerest HSO_4 zu Aethylschwefelsäure verbindet.

Die Allgemeinheit dieser Reaction kann von grosser Wichtigkeit werden. Sie wird uns unter anderem voraus-

sichtlich erlauben, die Homologen des gechlorten Propylens in Ketone überzuführen und aus der Natur dieser Ketone Rückschlüsse auf die Constitution der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zu ziehen.

Ganz anders als das gechlorte Propylen verhält sich das Chlorallyl. Dasselbe bräunt sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure, indem es zum kleinern Theil verkohlt wird, während die Hauptmenge sich mit der Säure verbindet. Bevor man Wasser zusetzte, wurde das Product im Wasserbade erwärmt und hierbei gelang es, eine kleine Menge eines Chlorürs aufzufangen, welches durch seinen Siedepunkt (93—96°), wie durch seine Zusammensetzung dem wahren Chlorpropylen $C_3H_6Cl_2$ entspricht. Ein Theil des Chlorallyls hatte sich also mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, welche durch Zerstörung eines anderen Theils frei geworden war.

Die Hauptmenge mit der 8 bis 10fachen Wassermenge destillirt, gab ein lösliches Destillationsproduct, welches durch kohlensaures Kalium abgeschieden wird und grösstentheils zwischen 126 und 128° kocht.

Diese Verbindung ist chlorhaltig. Sie entspricht ihrer Zusammensetzung nach dem gesuchten chlorhaltigen Alkohol C_3H_7ClO.

Ihr Siedepunkt und ihre übrigen Eigenschaften zeigen jedoch, dass sie das mit einem solchen Alkohol isomere Chlorhydrin des Propylglykols ist, dessen Siedepunkt nach Herrn Oser*) bei 127° liegt. Die Identität beider Körper wird besonders durch folgende Reaction erwiesen. Das aus Chlorallyl erhaltene Chlorhydrin liefert durch Destillation über Kalihydrat Propylenoxyd, C_3H_6O, welches die Eigenschaft des gewöhnlichen Propylenoxyds zeigt, also bei 35° kocht und beim Erhitzen mit Chlormagnesiumlösung Magnesia abscheidet.

Das aus Chlorallyl gewonnene Chlorhydrin hat bei 0° das spec. Gew. 1,247; Herr Oser giebt die etwas niedrigere Zahl 1,1302 an.

---

*) Bulletin de la Soc. chimique 1858—1860, p. 223.

Leider ist es nicht möglich aus dieser Darstellungsweise einen Schluss auf die rationelle Formel des Chlorallyls zu ziehen. Unter den beiden möglichen Formeln des Propylenchlorhydrins:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2HO \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHHO \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

entscheidet sie jedoch für die letztere. Denn welches auch die Constitution des Chlorallyls sein möge, sein Chlor hängt nothwendigerweise an einem Kohlenstoffatome des Endes und nicht der Mitte.

Uebrigens ist noch zu bemerken, dass sich in ähnlicher Weise wie das Chlorallyl, manche Monochlorüre verhalten, in welchen die Kohlenstoffatome mit mehr als einer Valenz an einander gebunden sind. So bildet das einfach gechlorte Benzol, ohne dass Salzsäure fortgeht, eine gechlorte Säure (vermuthlich chlor-phenyl-schweflige Säure). Auch Chlormethyl $C_{10}H_{19}Cl$ erwärmt sich mit Schwefelsäure ohne dass Salzsäure entweicht. Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch im Chlorallyl zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Valenzen gebunden sind, wie es mit der von Herrn Frankland wahrscheinlich gemachten Formel übereinstimmt und es lassen sich dann die angeführten Reactionen folgendermassen darstellen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + H_2SO_4 = \begin{array}{l} CH_2H \\ | \\ CH(HSO_4) \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

(Chlorallyl)

$$\begin{array}{l} CH_2H \\ | \\ CH(HSO_4) \\ | \\ CH_2Cl \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHHO \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

(Propylenchlorhydrin)

Die so entstehende Schwefelsäureverbindung bleibt der Untersuchung vorbehalten.

Ich hebe noch hervor, dass, während Chlorallyl sich mit Chlorwasserstoffsäure, wie wir gesehen haben, zu Chlorpropylen verbindet, das gebromte Aethylen mit Bromwasserstoffsäure nicht Bromäthylen, sondern Bromäthyliden (gebromtes Bromäthyl) liefert. Diese noch ungedruckte Beobachtung Herrn Reboels, welche ich seiner brieflichen Mittheilung verdanke, giebt den folgenden Resultaten ein weiteres Interesse.

XLVII.

Die Hydrüre des Benzosalicyls, Disalicyls, Methyl- und Aethylsalicyls.

Die Eigenthümlichkeit des Salicylhydrürs, sich mit Basen zu verbinden in ganz besonderer Weise, wesswegen über seine wahre Constitution zur Zeit noch abweichende Ansichten herrschen, hat W. Perkin zu neuen Versuchen veranlasst, durch welche er Belege für seine Muthmassungen suchte, ob nicht das Salicylhydrür als mit den Eigenschaften eines Aldehyds und eines Kohlenwasserstoffhydrats (Alkohols) begabt zu betrachten sei (The Laboratory, April, No. 4, p. 51).

Die bekannten Verbindungen, in denen 1 At. H des Salicylhydrürs durch Säureradicale ersetzt ist, scheinen jener Anschauung nicht ungünstig und der Vf. betrachtet daher Gerhardt's salicylsaures Benzoyl als eine Verbindung, in welcher der alkoholische Wasserstoff des Salicylhydrürs durch Benzoyl vertreten ist $\left.\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_4\\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O}\end{matrix}\right\}\text{O}$. In der That besitzt diese Verbindung, welche der Vf. aus Natriumsalicylür und Chlorbenzoyl darstellte, die Eigenschaften eines Aldehyds, insofern sie sich mit den Bisulfiten der Alkalien verbindet. Erhitzt man sie mit weingeistiger Kalilauge, so liefert sie benzoësaures Kali und Salicylhydrür.

Das mit der obigen Verbindung isomere Parasalicyl oder Benzoylsalicylit Ettling's und Cahours' besitzt ganz andere

Eigenschaften. Während das obige ein dickflüssiges Oel ist, welches jenseits 360° siedet und durch alkoholische Kalilauge zersetzt wird, ist dieses fest und gegen letzteres Reagens indifferent.

Eine andere mit der erstgenannten ebenfalls isomere Verbindung gewann der Vf., als er Salicylhydrür mit Chloracetyl mischte und die dabei entstehenden Krystalle aus Weingeist umkrystallisirte. Es ist klar, dass hierbei keine Benzoylverbindung resultiren kann, vielmehr ist der Process so zu betrachten: $2(C_7H_6O_2) + C_2H_3OCl = C_{14}H_{10}O_3 + HCl + C_2H_4O_2$. Die Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ ist aber das *Disalicylhydrür* $\left.\begin{matrix} COH \\ C_6H_4 \\ C_6H_4 \\ COH \end{matrix}\right\} O$. Es ist erklärlich, wie bei der Anwendung von Chlorbenzoyl statt Chloracetyl dieselbe Verbindung entstehen kann, wie sie auch in der That Cahours erhielt und doch von ihr als einem Benzoylderivat keine Rede zu sein braucht. Es ist daher Gerhardt's Name für sie zu verwerfen und eben so seine Gleichung für ihre Entstehung.

Das Disalicyl ist unlöslich in Wasser und verbindet sich nicht mit Alkalibisulfiten.

Es giebt nun drei isomere Verbindungen von der Formel $C_{14}H_{10}O_3$, nämlich

das Benzoësäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$,

das Benzosalicylhydrür, $H.C_7H_4(C_7H_5O)O_2$ und

das Disalicylhydrür, $\left.\begin{matrix} H.C_7H_4O \\ H.C_7H_4O \end{matrix}\right\} O$.

Indem der Vf. von dem oben erwähnten theoretischen Gesichtspunkt aus seine Versuche weiter ausdehnte, gelangte er zu einigen neuen Verbindungen, die nachstehend beschrieben werden sollen (Journ. Chem. Soc. [2] 5, p. 418, August 1867).

Methylsalicylhydrat, $C_8H_8O_2 = H.C_7H_4(CH_3)O_2$, wird bereitet durch Erhitzen von Natriumsalicylit mit Jodmethyl und Weingeist in zugeschmolzenen Röhren bis 140° C. Nachdem der Inhalt der Röhren eine ganz klare und blassbraune Flüs-

sigkeit geworden, wird zu letzterer Wasser gefügt, worauf sich ein Oel abscheidet. Dieses wäscht man mit Kalilauge und destillirt es. Bei 238° geht reines Methylsalicylhydrür über. Es ist nahezu farblos, schwerer als Wasser und darin unlöslich und von schwachem Geruch. Mit Natrium entwickelt es Wasserstoff, mit Alkalibisulfiten verbindet es sich gleich den Aldehyden.

Die Verbindung mit Kalibisulfit krystallisirt aus verdünntem Weingeist in glänzenden Prismen, ist sehr leicht in kaltem Wasser und heissem Alkohol löslich, weniger in kaltem Weingeist.

Die Verbindung mit Natronbisulfit bildet nur eine verwirrt krystallinische Masse, sehr löslich in Wasser.

Die entsprechende Ammoniakverbindung scheidet sich aus syrupsdicker Lösung in langen glänzenden Prismen aus, leicht löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

Gebromtes Methylsalicylhydrür, $H.C_8H_6BrO_2$, durch directe Vereinigung dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in flachen schiefen Prismen, die bei 113—114,5° schmelzen, sich nicht in Wasser und wenig in kaltem Alkohol lösen.

Ammoniak und Methylsalicylhydrür geben eine klebrige Masse, welche ein Amid zu sein scheint und bei 160—170° in eine Base übergeht.

Mit Salpetersäure entstehen aus dem Methylsalicylhydrür nitrirte Producte, welche der Verfasser nicht näher untersucht hat.

Aethylsalicylhydrür, $H.C_7H_4(C_2H_5)O_2$, entsteht auf analoge Art wie die erste Verbindung. Es ist fast farblos, ölartig, stark lichtbrechend, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, von 247 bis 249° C. Siedepunkt und besitzt die Eigenschaften eines Aldehyds, verbindet sich nicht mit Alkalien, aber mit deren Bisulfiten.

Die Verbindung mit zweifach schwefligsaurem Natron, $C_9H_{10}O_2HNaSO_3$, krystallisirt aus warmem Alkohol in seideglänzenden Nadeln, und Wasser im Exsiccator in langen glänzenden Prismen, die an der Luft matt werden und Wasser verlieren, bei 100° und durch Säure und Alkalien sich zersetzen.

Die entsprechende Ammoniakverbindung ist ebenfalls krystallinisch, weniger in Wasser und schwer in Alkohol löslich.

Gebromtes Aethylsalicylhydrür, $H.C_7H_3Br(C_2H_5)O_2$, scheidet sich aus kochendem Weingeist in matten schiefen Prismen aus, die bei 67—68° C. schmelzen, wenig in kaltem Alkohol sich lösen und mit Natronbisulfit eine krystallinische Verbindung geben.

Aethylsalicylhydrüramid, $C_{27}H_{30}N_2O_3$, krystallisirt aus der Lösung des Hydrürs in weingeistigem Ammoniak allmählich heraus. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist, wird aber dabei ein wenig zersetzt. Im Wasserbade schmilzt es und erstarrt harzig. In Salzsäure ist es löslich, in Kalilauge nicht. Seine Entstehung ist

$$3C_9H_{10}O_2 + 2.NH_3 = C_{27}H_{30}N_2O_3 + 3.H_2O.$$

Beim Erhitzen bis 165° C. verwandelt sich das Amid in eine Base, die in salzsaurem Wasser sich löst, daraus gummiartig niederfällt und durch Kalizusatz in klebrigen Massen sich ausscheidet. Der Vf. nennt diese Base *Aethylsalidin* und ertheilt ihr die Formel $C_{27}H_{30}N_2O_3$, weil ihr aus Weingeist krystallisirtes Platindoppelsalz den der obigen Formel entsprechenden Platingehalt besitzt.

Aethylnitrosalicylsäure, $C_9H_9NO_5$, entsteht, wenn das Hydrür mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gemischt und das dabei gebildete dunkelgelbe Oel (wahrscheinlich Aethylnitrosalicylhydrür) weiterhin mit concentrirter Salpetersäure digerirt und schliesslich in Wasser gegossen wird. Dabei scheidet sich die neue Säure krystallinisch aus, und durch Lösen in Soda, Filtriren, Versetzen der Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Abgeschiedenen in Weingeist erhält man sie rein. Sie bildet blassgelbe platte Prismen aus Alkohol abgeschieden, kleine glänzende aus Wasser. Schmelzpunkt 163° C. Schmeckt bitter und sauer. Ihr Silbersalz ist ein blassgelber Niederschlag.

Jodallyl und Jodamyl liefern mit Natriumsalicylür ebenfalls neue Producte, welche wahrscheinlich die betreffenden Substitutionsproducte sind.

Die vorstehenden Mittheilungen zeigen, dass der durch

Alkokolradicale ersetzte Wasserstoff des Salicylhydrürs letzterem nicht die Eigenschaft eines Aldehyds raubte. Während die andern aromatischen Aldehyde durch Ammoniak in Hydramide umgewandelt werden, in denen kein vertretbarer Wasserstoff mehr vorhanden ist, geschieht dies beim Hydrosalicylamid nicht, sondern in diesem ist noch 1 H ersetzbar vorhanden und kann entweder durch

Metalle $\left.\begin{matrix}\text{CH}\\ \text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}\\ \text{M}\end{matrix}\right\}$ oder durch Alkoholradicale $\left.\begin{matrix}\text{CH}\\ \text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}\\ \text{C}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}$

$$\left.\begin{matrix}\text{CH}\\ \text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}\\ \text{M}\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\text{CH}\\ \text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}\\ \text{M}\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\text{CH}\\ \text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}\\ \text{M}\end{matrix}\right\}\text{N}_2 \qquad \left.\begin{matrix}\text{CH}\\ \text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}\\ \text{C}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\text{CH}\\ \text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}\\ \text{C}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\text{CH}\\ \text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}\\ \text{C}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{N}_2$$

ersetzt werden.

Indem also durch Uebergang in das Amid der Aldehydcharakter des Salicylhydrürs zerstört ist, bleibt sein alkoholischer Charakter in dem Amid noch aufrecht erhalten.

Methyl- und Aethylsalicylhydrür sind demnach die der Methyl- und Aethylsalicylsäure entsprechenden Aldehyde.

CO.H	CO.HO	CO.H	CO.HO
$\text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_4\{\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_4\{$	$\text{C}_6\text{H}_4\{$
$\text{CH}_3\}$	$\text{CH}_3\}$	$\text{C}_2\text{H}_5\}$	$\text{C}_2\text{H}_5\}$
Methylsalicylhydrür.	Methylsalicylsäure.	Aethylsalicylhydrür.	Aethylsalicylsäure.

XLVIII.

Isomerien der aromatischen Säuren.

Zur Erklärung der Isomerien im engeren Sinne existiren bekanntlich mancherlei Theorien, unter denen die Kekulé's ohne Zweifel die sinnreichste ist und die bis jetzt vorliegenden Fälle genügend interpretirt. Aber neuerlich haben Hübner, Ohly und Philipp zwei Beispiele kennen gelernt, für welche auch diese Anschauungsweise keine Aufklärung

giebt. Es sind diess die beiden Nitrobrombenzoësäuren (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 230).

Man gewinnt dieselben auf folgende Weise: ganz reine Benzoësäure wird zuerst in Brombenzoësäure verwandelt, indem man mit der nöthigen Menge Brom und viel Wasser bis 130—160° erhitzt*). Die gereinigte Brombenzoësäure, deren Krystallnadeln bei 152—153° schmelzen und wenig in Wasser sich lösen, wird ganz trocken mit wenig rauchender Salpetersäure übergossen und nach beendeter erster heftiger Einwirkung schwach erwärmt. Giesst man hierauf die Masse in kaltes Wasser, so scheidet sich ein Antheil, die α Bromnitrobenzoësäure, sofort aus und aus der verdampften Lösung krystallisirt die andere Bromnitrobenzoësäure.

Die *α Bromnitrobenzoësäure,* welche in Wasser sehr schwer löslich ist, erhält man aus Aether in schönen grossen bestimmbaren monoklinischen Pyramiden krystallisirt, die bei 246 bis 248° schmelzen und aus $C_7H_4BrNO_4 = C_7H_4Br(NO_2)O_2$ bestehen.

Das *Silbersalz,* $C_7H_3BrNO_2AgO_2$, bildet kleine in Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich bei 110° zersetzen.

Das *Barytsalz,* $C_7H_3Br(NO_2)BaO_2 + 2H_2O$, seidenglänzende Blättchen, die leicht aus einer starken Lösung krystallisiren.

Das *Bleisalz* kleine Nadelgruppen, in heissem Wasser löslich, das *Kalksalz* glänzende, in kaltem Wasser lösliche Blättchen.

Das *Magnesiasalz*, $C_7H_3Br(NO_2)MgO_2 + 3H_2O$, lange glänzende Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser.

Das *Natronsalz* bald Warzen, bald rhombische Tafeln, sehr leicht in kaltem Wasser löslich.

Der Aethyläther, $C_7H_3Br(NO_2)(C_2H_5)O_2$, krystallisirt aus Aether in langen bestimmbaren monoklinischen Prismen, die bei 80° schmelzen, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser sich nicht lösen.

Die *Bromnitrobenzoësäure,* welche in Wasser leicht löslich ist, bildet monoklinische bestimmbare Prismen, die bei

*) Hierbei bildet sich als Nebenproduct Bromanil.

140—141° schmelzen. Ihre Salze wurden meistens durch Lösen der kohlensauren Salze in der Säure bereitet.

Das *Kalisalz*, $C_7H_3Br(NO_2)KO_2 + 2H_2O$, bildet durchsichtige glänzende Nadeln, in heissem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Das *Natronsalz*, $2(C_7H_3Br(NO_2)NaO_2) + 5H_2O$, bildet leicht übersättigte Lösungen, aus denen es in langen gelblichen Prismen anschiesst, aus Alkohol oder verdünnteren wässerigen Lösungen krystallisirt es in grossen Tafeln.

Das *Kalksalz*, $C_7H_3Br(NO_2)CaO_2 + H_2O$, scheidet sich aus concentrirten Lösungen in kleinen Warzen aus. Die Mutterlauge davon liefert wasserfreies Salz, in asbestartigen Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_7H_3Br(NO_2)BaO_2$, lange weisse Nadeln.

Das *Magnesiasalz*, $C_7H_3Br(NO_2)MgO_2 + 2H_2O$. Gelbliche langgestreckte rhombische Tafeln, glänzend und durchsichtig.

Das *Bleisalz*, $C_7H_3(NO_2)BrPbO_2$, undeutliche Krystalle, die bei 180° nichts an Gewicht verlieren.

Das *Kupfersalz*, $C_7H_3Br(NO_2)CuO_2$. Kleine grünliche, wasserfreie Krystalle.

Das *Silbersalz*, $C_7H_3Br(NO_2)AgO_2$, scheidet sich bei Wechselzersetzung des Kalisalzes und Silbernitrats in seideglänzenden Nadeln aus, die in kochendem Wasser beständig sind und am Licht nur feucht sich schwärzen.

Das *Ammoniaksalz* bildet gelbliche Blätter, das *Eisensalz* braune durchsichtige Tafeln.

Der *Aethyläther*, $C_7H_3Br(NO_2)(C_2H_5)O_2$. Grosse durchsichtige monoklinische Prismen, die bei 55° schmelzen und sich leicht in Aether lösen.

So leicht es ist, aus Brombenzoësäure die genannten Nitrosäuren zu bereiten, so wenig gelang es aus Nitrobenzoësäure durch Behandlung mit Brom dieselben zu gewinnen.

Die Verschiedenheit der beiden Bromnitrobenzoësäuren, welche sich in ihrem Verhalten gegen Wasser, in ihrem Schmelzpunkt und in den Eigenschaften mehrer ihrer Verbindungen, besonders der Aethyläther kund giebt, überträgt sich auch in die aus beiden dargestellten Amidsäuren.

α Bromamidobenzoësäure entsteht, wenn die Nitrosäure in

verdünntem Weingeist gelöst und mit Zink und Schwefelsäure behandelt wird. Man verdampft die vom Zinkvitriol abgegossene Lösung zur Trockne, zieht die Amidsäure mit Alkohol aus, bindet sie an Baryt und zersetzt das oft umkrystallisirte Barytsalz durch Salzsäure.

Die Bromamidobenzoësäure bildet feine Nadeln, die bei 160—162° schmelzen.

Das *Barytsalz*, $(C_7H_3Br(NH_2)BaO_2)_2 + H_2O$, schöne warzenförmig vereinte leicht lösliche Nadeln.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung bereitet, bildet seideglänzende lange in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das *Bleisalz* ebenfalls leicht lösliche Nadeln.

Die *Bromamidobenzoësäure*, wie die vorige dargestellt, scheidet sich in Nadeln ab, die bei 196° schmelzen und dabei sich zersetzen.

Das *Barytsalz*, $C_7H_3Br(NH_2)BaO_2 + 2H_2O$. Kleine leicht lösliche Nadeln, die sich bei 148° zersetzen.

Das *Silbersalz* ist ein käsiger unlöslicher Niederschlag. Ebenso das *Bleisalz* käsig und schwer löslich.

Bei der Bildung der Bromamidobenzoësäure entsteht nebenher stets noch *Bromazobenzoësäure*, $(C_{14}H_8Br_2N_2O_4)_2 + H_2O$, als eine gelbliche schleimige in Wasser unlösliche Masse.

Behandelt man α Bromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure und versetzt die Lösung mit schwefelsaurem Silber, so krystallisirt aus Weingeist fast reine schwefelsaure Amidobenzoësäure.

Wird dagegen die Bromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure behandelt und mit Schwefelsäure eingedampft, so krystallisirt reine Chloramidobenzoësäure in gelblichen Nadeln von 201—202° Schmelzpunkt.

Um nun die etwaige Identität der beiden Bromnitrobenzoësäuren mit anderen Isomeren festzustellen, haben die Vff. die Bromdracylsäure, $C_7H_5BrO_2$, dargestellt und diese nitrirt und zwar verfuhren sie in ungleicher Art, um den Einfluss der verschiedenen Methoden zu erforschen.

Es wurde einerseits reines Bromtoluol mit Chromsäure

oxydirt und die in kaltem Wasser fast unlösliche Bromdracylsäure (Schmelzpunkt 251°), deren Baryt- und Silbersalz man analysirte, mit rauchender Salpetersäure behandelt. Die durch Wasser abgeschiedene *Bromnitrodracylsäure*, $C_7H_4Br(NO_2)O_2$, bildet eine weisse körnig krystallinische Masse, schwer in kaltem, leichter in heissem, gut in Alkohol löslich, bei 199° schmelzend und in feinen Nadeln sublimirbar.

Das *Barytsalz*, $C_7H_3Br(NO_2)BaO_2 + 2.H_2O$, besteht aus schwer löslichen Nadeln, das *Silber*salz, $C_7H_3Br(NO_2)AgO_2$, aus einem gallertartigen Niederschlag mikroskopischer Nadeln, das *Magnesiasalz*, $C_7H_3Br(NO_2)MgO_2 + 3.H_2O$, aus kleinen kugelig vereinten Nadeln, sehr leicht in Wasser löslich. Der *Aether*, $C_9H_8BrNO_4$, hatte 74° Schmelzpunkt und bildet bestimmbare monoklinische Prismen.

Andererseits wurde zuerst reines Bromtoluol nitrirt und dann das Bromnitrotoluol (265° Siedepunkt) in bekannter Art oxydirt. Die auf diese Art gewonnene Bromnitrodracylsäure bildete kleine weisse schwerlösliche Nadeln von 195° Schmelzpunkt, die in allen Stücken wesentlich mit der vorigen übereinstimmte. Denn ihr Baryt- und Magnesiasalz hatten denselben Wassergehalt und dieselbe Gestalt und der Aether schmolz bei 70°, also nur geringe Abweichungen.

Aus der krystallographischen Untersuchung ergab sich, dass die drei erwähnten Bromnitrosäuren und die Aether der beiden ersten sämmtlich monoklinische Flächen haben mit mehr oder weniger variirenden Flächen und die Vff. schliessen daraus, dass die verschiedene Stellung der Atome innerhalb einer Verbindung keinen wesentlichen Einfluss auf die Krystallform zu haben scheine.

XLIX.

Synthese der Anissäure = Methylparoxybenzoësäure.

Aethylparoxybenzoësäure.

Die schon von Kolbe geäusserte Vermuthung, dass die Anissäure, welche mit der Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paroxybenzoësäure homolog ist, doch eine von diesen Säuren verschiedene, vielmehr ätherartige Constitution besitze, hat sich durch die jüngsten Versuche Ladenburg's (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 241) bestätigt. Schon Saytzeff's Beobachtung, dass durch Jodwasserstoff die Anissäure in Jodmethyl und Paroxybenzoësäure zerfällt, sprach dafür, der Vf. hat nun aus der letzteren die Anissäure in folgender Weise dargestellt.

Es wurde zunächst Anissäure durch Jodwasserstoff in Paroxybenzoësäure verwandelt, hierauf das Kalisalz derselben, $C_7H_5KO_3$, dargestellt und dieses mit 1 Aeq. Kalihydrat und 2 Aeq. Jodmethyl in zugeschmolzenem Rohr bis 120° erhitzt. Das Product der Einwirkung scheidet bei Zusatz von Wasser ein in Aether leicht lösliches Oel ab, welches daraus in Krystallen anschiesst. Diese Substanz hat die Zusammensetzung des Bimethylparoxybenzoats und entsteht aus dem zweibasig paroxybenzoësaurem Kali so:

$$C_7H_4K_2O_3 + 2CH_3J = 2KJ + C_7H_4(CH_3)_2O_6.$$

Man kann diese Verbindung auch als methylparoxybenzoësaures Methyl betrachten, denn bei ihrer Zersetzung durch Kalihydrat entlässt sie nur ein Atom Methyl, das andere bleibt in der neu entstehenden Säure zurück und diese hat alle Eigenschaften der Anissäure. Sie krystallisirt in Nadeln von 175° Schmelzpunkt, sublimirt, hat die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ und giebt ein käsiges aus Wasser in Nadeln krystallisirendes Silbersalz.

Nach dieser Synthese stellt sich also die Anissäure als Methylparoxybenzoësäure dar und man wird daher künftig aus Toluol oder, da dieses = Methylbenzol ist, auch aus Benzol Anissäure darstellen können.

Wendet man in obigem Versuch statt Jodmethyl Jodäthyl

an, so gewinnt man eine der Anissäure homologe Säure, die *Aethylparoxybenzoësäure*, welche in Wasser schwerer löslich ist, in Nadeln krystallisirt, bei 195° C. schmilzt und sublimirt.

In Bezug auf die Molekularconstitution der Paroxybenzoësäure ist der Vf. der Ansicht, dass sie aus $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases}$, wird das H des OH durch CH_3 ersetzt, so entsteht Anissäure und indem das H der Gruppe CO_2H auch durch Methyl ersetzt wird, bildet sich der Methyläther der Anissäure. Dieses letztere Methylatom wird bei der Zerstörung des Aethers durch Kali wieder ausgetrieben und es bindet sich dann die Säure $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OCH_3\end{cases}$ an Kali.

Die Verbindungen der vorhin erwähnten Aethylparoxybenzoësäure hat Ladenburg in Gemeinschaft mit Fitz (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, p. 247) genauer untersucht. Sie bereiteten die Säure durch Zersetzung der Anissäure mit Jodwasserstoff und reinigten sie nach Saytzeff.

Das *Natronsalz*, $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\CO_2Na\end{cases}$, ist ziemlich löslich und scheidet sich in gut ausgebildeten Tafeln aus, ähnlich dem anissauren Natron. An der Luft verwittern sie schnell.

Das *Kalksalz* ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der bei 150° sein Wasser verliert, wenig in kaltem, besser in heissem Wasser sich löst. Es besteht aus $C_9H_9CaO_3$.

Das *Barytsalz*, $C_9H_9BaO_3$, ähnelt dem vorigen, das *Bleisalz* scheidet sich in heissem Wasser in glänzenden Blättchen aus.

Das *Silber*salz, $C_9H_9AgO_3$, fast unlöslich in kochendem Wasser, bildet lange Nadeln.

Auch die Aether der Paroxybenzoësäure haben die Vff. untersucht. Da diese Säure 2 At. vertretbaren Wasserstoffs enthält, so giebt es zwei Reihen Aetherarten und da ausserdem (s. oben) ein Unterschied obwaltet, je nachdem der H der Gruppe OH oder CO_2H ersetzt ist, so hat man dreierlei Arten, von denen die eine Art eine einbasige Säure ist.

$C_6H_4\{^{OH}_{CO_2H}$ Paroxybenzoësäure

$C_6H_4\{^{OCH_3}_{CO_2H}$ Methylparoxybenzoësäure (Anissäure)

$C_6H_4\{^{OH}_{CO_2(CH_3)}$ paroxybenzoësaurer Methyläther

$C_6H_4\{^{OCH_3}_{CO_2.CH_3}$ paroxybenzoësaurer Dimethyläther (Anisäther).

Die nur 1 Alkoholradical enthaltenden Aether erhält man durch Zersetzung der einbasigen Alkalisalze der Säure mit 1 Aeq. Alkoholradicaljodür, die anderen durch Zersetzung der zweibasigen Salze mit 2 Aeq. Jodür.

Der *paroxybenzoësaure Methyläther* ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur wenig löslich und scheidet sich als Oel aus, welches bald krystallisirt. Aus Aether schiesst er in grossen Tafeln an, Schmelzpunkt 17°, Siedepunkt 283°. Er ist isomer mit der Anissäure, Benzolameisensäure, Phenoxacetsäure und Kressotinsäure.

Der *Aethyläther* ist fest und destillirt bei etwa 300°.

Der *Dimethyläther* schmilzt bei 45° und siedet bei 255°. Er ist identisch mit Cahour's anissaurem Methyläther. Durch Behandlung mit Kalilauge geht er nur in weinsaures Kali über, dagegen verliert er durch Jodwasserstoff beide Atome Methyl und wird zu Paroxybenzoësäure.

Der *Diäthyläther* ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, schwerer als Wasser und darin unlöslich, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei etwa 275° flüchtig. Durch Kalilauge geht er in Aethylperoxybenzoësäure über.

L.

Ueber Naphtocyaminsäure.

Diese neue Säure erhielt Dr. A. Mühlhäuser durch Behandlung des Binitronaphtalins mit Cyankalium (Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 214). Bei ihrer Darstellung sind genau die Gewichtsverhältnisse der Materialien einzuhalten, widrigenfalls man des Erfolgs nicht sicher ist.

Es werden 3 Grm. fein gepulvertes Binitronaphtalin mit 38 Grm. Weingeist (wie stark?) übergossen, eine Lösung von 6 Grm. Liebig'sches Cyankalium in 57 Grm. Wasser hinzugefügt und die dunkelrothe Lösung unter öfterem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Sobald sie blaugrün geworden, entfernt man den Kolben vom Feuer, lässt absetzen und giesst die heisse Flüssigkeit in ein Becherglas, auf dessen Boden nach einem Tage sich das Kalisalz der neuen Säure als kupferglänzende Masse niederschlägt. Dieses wird zuerst mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis letzteres blau abläuft, hierauf in heissem Wasser gelöst, filtrirt und durch concentrirte Pottaschenlösung wieder ausgefällt und nach Wiederholung der letzten Operation der hierbei gewonnene dunkelblaue Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das trotz dieser Reinigungen noch anhaftende Binitronaphtalin und eine braune theerartige Substanz müssen durch wiederholtes Auskochen mit Aether entfernt werden.

Das *naphtocyaminsaure Kali* ist eine dunkelblaue stark kupferglänzende Masse, unlöslich in Aether, ein wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol mit prächtig blauer Farbe. Trocken erhitzt verpufft es und verbreitet einen aromatischen Geruch unter Hinterlassung von viel Kohle. Mit concentrirter Kalilauge und Schwefelsäure wird es braunroth. Die Zusammensetzung ist $C_{28}H_{19}KN_8O_{10}$.

Das *Ammoniak*salz scheidet sich bei Behandlung des Kalisalzes mit Salmiak als krystallinisches in heissem Wasser und Alkohol lösliches Pulver aus.

Das *Baryt*salz durch Wechselzersetzung des ersten mit Chlorbaryum gewonnen, fällt als dunkelblauer Niederschlag heraus. Es löst sich am besten in heissem Weingeist, auch wenn derselbe stark gewässert ist. Sonst gleicht es dem Kalisalz. Zusammensetzung $C_{28}H_{16}BaN_8O_9$.

Das *Kalk*salz scheidet sich nicht aus, ist also zu löslich.

Das *Blei*salz fällt sehr flockig, ist unlöslich in kochendem Wasser, aber löslich in heissem Alkohol.

Das *Silber*salz fällt unlöslich nieder und bildet getrocknet eine spröde bronzeartige Masse, die lebhaft verpufft. In Alkohol fast unlöslich. Zusammensetzung $C_{28}H_{16}Ag_2N_8O_9$.

Die *Naphtocyaminsäure* fällt bei Zusatz von verdünnter Salzsäure zum Kalisalz als dunkelbrauner Niederschlag, der getrocknet schwarz ist, unlöslich in Aether, sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich mit hellbräunlich gelber Farbe, in Amylalkohol löst sie sich am leichtesten mit dunkelrothbrauner Farbe. Die geringste Menge Base färbt die Lösung grün oder blau.

Die Zusammensetzung der Säure, $C_{28}H_{18}N_8O_9$, verglichen mit der oben angeführter Salze lehrt, dass die Säure zweibasig ist, dass das Kalisalz noch 1 Mol. Wasser enthält, dass aber Baryt- und Silbersalz wasserfrei sind*).

Die Entstehung der Naphtocyaminsäure veranschaulicht sich einfach so:

$$2(C_{10}H_6(NO_2)_2) + 12.HCN + 9.H_2O = C_{28}H_{18}N_8O_9 + 4CO_2 + 8NH_3.$$

Sowohl das Kalisalz wie die freie Säure sind äusserst werthvolle Reagentien gegen Basen und Säuren und stehen Schönbein's Cyanin an Empfindlichkeit nicht nach. Die geringste Menge einer Base (wenn z. B. Wasser mit Magnesia oder Bleioxyd geschüttelt ist) färbt die hellgelbe Lösung sofort blau.

LI.

Ueber einige Nitrile.

Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (dies. Journ. 97, 100) theilt C. Engler Weiteres über die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. 142, 65).

Bromwasserstoff-Brompropionitril. Wenn 10 Th. Propionitril (nach Otto dargestellt) mit 1 Th. Brom in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad erhitzt werden, bis das Brom verschwunden ist, und dann noch so viel Brom zugesetzt wird,

*) Nach den Formeln des Vfs. und den im Original angegebenen Atomgewichten müssen das Kali- und Barytsalz saure Salze sein. Damit stimmt aber die Zusammensetzung des Barytsalzes mit H_{16} nicht überein, dieser Formel fehlt ein Atom Wasserstoff. D. Red.

bis gleiche Molekule der Substanzen beisammen sind, so bildet sich eine feste Masse, die aus $N\text{C}_3H_4Br.HBr$ besteht.

Sie ist sehr zerfliesslich und zersetzt sich dabei, schmilzt bei 64° und sublimirt bei 72° (aber nicht ganz ohne Zersetzung) zu sternförmig gruppirten Krystallen, die meist einen Stich ins Gelbliche haben.

Die Wirkung des Broms auf Propionitril ist also anders als die des Chlors, indem durch letzteres 2 At., durch ersteres nur 1 At. Wasserstoff substituirt werden.

Butyronitril liefert mit Brom eine ganz ähnliche Verbindung.

Zersetzungsproducte durch Wasser. In seiner früheren Abhandlung hat der Vf. als Zersetzung des gebromten Acetonitrils die Bildung einer Substanz angeführt, welcher er die Formel $\text{C}_6H_7N_2Br_3O_2$ ertheilte. Nachträglich hat er sich davon überzeugt, dass in Folge beigemengten Bromammoniums diese Formel falsch war und dass jene Verbindung nichts anderes war als *Dimonobromacetamid,* $\text{C}_4H_5Br_2O_2 = \left.\begin{matrix}\text{C}_2H_2BrO\\ \text{C}_2H_2BrO\\ H\end{matrix}\right\}N.$

Die langen Krystallnadeln desselben schmelzen bei 98° und zersetzen sich bei 130°.

Ganz analog zersetzt sich das Bromwasserstoff-Brompropionitril mit Wasser. Aus dem siedenden Wasser scheiden sich nadelförmige Krystalle $(\text{C}_3H_4BrO_2)_2HN$ aus, welche *Dimonobrompropionamid* sind. Sie schmelzen bei 148°, zersetzen sich bei 152°, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, fast nicht in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Wasser. Bei lange fortgesetztem Sieden zersetzt es sich weiter, wie auch Bromacetamid. — Durch Kalilauge wird es in das Salz einer neuen Säure verwandelt, welche bis jetzt als dicker Syrup erhalten wurde und weiterer Untersuchung bedarf. Das Silbersalz derselben ist ziemlich leicht in Wasser löslich, krystallisirt nadelförmig, ist lichtempfindlich und besteht aus $\text{C}_5H_9AgO_3$. Andere Salze konnten so wenig wie das Kalisalz krystallisirt erhalten werden.

Dimonobrombutyramid, auf ähnliche Art wie die vorigen bereitet, ist seinen Homologen auch äusserlich ähnlich.

Aus den obigen Angaben geht hervor, dass der Vff. seine frühere Ansicht, wonach er die gebromten Nitrile als Bibromide ansah, aufgegeben hat. Dazu bewogen ihn die Thatsachen, dass die beiden Bromatome ungleich fest gebunden sind, indem durch Silbernitrat nur das eine ausgefällt wird, und die Art und Weise der Zersetzung durch Wasser.

Die Entstehung der gebromten Amide durch Wasser erklärt sich aus der losen Verbindung des Bromwasserstoffs mit dem gebromten Nitril und der Neigung des Bromwasserstoffs zur Bildung von Bromammonium, und zwar so:

$$\mathrm{C_2H_2BrN.HBr = C_2H_2BrN + HBr}$$ und

$$\mathrm{2(C_2H_2BrN) + HBr + 2.H_2O = NH_4Br}$$ und $$\mathrm{N\begin{cases} C_2H_2BrO \\ C_2H_2BrO \\ H \end{cases}}$$

oder entsprechend der Beobachtung Strecker's beim Acetamid in folgender Weise:

$$\mathrm{C_2H_2BrN.HBr + H_2O = N\begin{cases} C_2H_2BrO \\ H \\ H \end{cases} + HBr}$$

und $$\mathrm{2\left(N\begin{cases} C_2H_2BrO \\ H \\ H \end{cases}\right) + HBr = N\begin{cases} C_2H_2BrO \\ C_2H_2BrO \\ H \end{cases} + NH_4Br.}$$

LII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Prehnits.

Von

Dr. Hugo Laspeyres in Berlin.

In dem von mir näher untersuchten Gabbro (Melaphyr) vom Norheimer Eisenbahntunnel an der Nahe kurz oberhalb Münster a./Stein (vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 349; Verhandl. d. naturhist. Ver. f. Rheinl. u. Westfalen **23**, 155; so wie meine hiesige Habilitationsschrift „De partis cujusdam saxorum eruptivorum in monte Palatino, quibus adhuc nomen Melaphyri erat, constitutione chemica et mineralogica, Bero-

lini MDCCCLXVII") findet sich mit Kalkspath, Analcim und vielleicht mit Datolith auf Klüften und in Drusen ein grünlichweisser, concentrisch strahliger oder faseriger Prehnit oft in über Zoll dicken Krusten.

Im Interesse meiner Untersuchungen über das Vorkommen von Cäsium und Rubidium in den sogenannten Melaphyren des pfälzischen Gebirges unterwarf ich diesen Prehnit im Jahre 1864 im Laboratorium des Herrn Bunsen zu Heidelberg einer sorgfältigen Analyse, die zu publiciren ich bisher keine passende Gelegenheit und Zeit finden konnte.

Ich will die erhaltenen Resultate im Folgenden mittheilen und an ihrer Hand die chemische Zusammensetzung aller Prehnite im Lichte der neuen chemischen Anschauungen betrachten.

Da bisher nicht alle Mineralogen und Geologen sich haben entschliessen können, die neue Betrachtungsweise an die Stelle der früheren von Berzelius zu setzen, will ich, um allen Fachgenossen gerecht zu werden, die Zusammensetzung des Prehnits von Norheim zuerst nach der allen geläufigen Ausdrucksweise besprechen und dann erst dieselbe Analyse im eleganten modernen chemischen Anzuge betrachten, der zum Glück immer mehr und mehr im Gebiete der unorganischen Chemie zur allgemeinen Mode zu werden verspricht.

Unter I steht die gefundene Zusammensetzung des bei 105° C. getrockneten Minerals,

unter II die auf 100 Th. berechnete Zusammensetzung desselben, und

unter III die aus I berechneten Sauerstoffmengen.

	I.	II.	III.
Kieselsäure . . .	44,475	44,132	23,819
Thonerde	24,217	24,031	11,307
Eisenoxydul . . .	0,876	0,870	0,195
Kalkerde	26,399	26,195	7,542
Magnesia	0,070	0,070	0,028
Kali	0,080	0,080	0,014
Natron	0,085	0,084	0,022
Lithion	Spur	Spur	—
Wasser	4,574	4,538	4,066
	100,776	100,000	

Das Sauerstoffverhältniss von

$$HO : RO : R_2O_3 : SiO_2 \text{ ist wie}$$
$$1{,}079 : 2{,}069 : 3 : 6{,}319 \text{ oder wie}$$
$$1 : 2 : 3 : 6$$

mithin ganz genau wie dasjenige, welches die Constitutionsformel erheischt, die Rammelsberg in seiner Mineralchemie S. 781 ff. aus den vorhandenen zuverlässigen Analysen von Prehniten als unzweifelhaft herausgerechnet hat und nach der alle Prehnite bestehen aus

3 At. Kieselsäure .	44,28	$2CaO.Al_2O_3.3SiO_2 + HO.$
1 „ Thonerde . .	24,60	
2 „ Kalkerde . .	26,82	
1 „ Wasser . . .	4,30	
	100,00	

oder aus

2 At. einfachkieselsaurem Kalk,
1 „ drittelkieselsaurer Thonerde und
1 „ Wasser

$$2(CaO.SiO_2) + Al_2O_3SiO_2 + HO.$$

Viel einfacher sieht die Zusammensetzung des Prehnits bei der neuen chemischen Beleuchtung aus, denn daselbst erscheint der Prehnit als ein Singulosilicat.

Der Prehnit von Norheim besteht chemisch aus:

^{IV}Si	20,595
^{VI}Al	12,665
^{II}Fe	0,677
^{II}Ca	18,710
^{II}Mg	0,042
^{I}K	0,066
^{I}Na	0,062
^{I}Li	Spur
^{I}H	0,502
^{II}O	46,681
	100,00

Berechnet man die Mengen des zweiwerthigen Fe und Mg in das Aequivalent Ca und die Mengen der einwerthigen

Elemente K, Na, Li in das Aequivalent H um, so besteht der Prehnit aus:

IV Si	20,595		7,35		3,12		3
VI Al	12,665		2,32		1,00		1
II Ca	19,264	oder aus Atomen	4,82	oder	2,08	also	2
I H	0,507		5,07		2,18		2
II O	46,681		28,18		12,15		12

Die empirische Formel ist demnach

$$\left.\begin{matrix} \overset{II}{R_2} \\ \overset{I}{H_2} \\ \overset{VI}{Al} \end{matrix}\right\} \overset{IV\ II}{Si_3O_{12}} \text{ entsprechend } \left.\begin{matrix} H_4 \\ H_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} Si_3O_{12} = H_{12}Si_3O_{12}.$$

Der Prehnit ist mithin nach Weltzien's Bezeichnung ein Orthosilicat der Trisiliciumsäure, in der die Hälfte Wasserstoff durch Aluminium und ein Drittel durch Calcium vertreten wird; oder er ist vom 12fachen Typus Wasser, d. h. ein Molekül Prehnit besteht aus 12 Mol. H_2O, in welchen 11 Mol. (22 Atome) $\overset{I}{H}$ durch $\overset{II}{Ca_2}\overset{VI}{Al}\overset{IV}{Si_3}$ ersetzt sind.

Bei der Auflösung der empirischen Formel, wie man sie jetzt in der organischen Chemie allgemein statt der Typen anzuwenden pflegt, besteht der Prehnit aus:

$$\left.\begin{matrix} SiO_4Ca \\ SiO_4H_2 \\ SiO_4Ca \end{matrix}\right\} Al.$$

Da dieser von mir analysirte Prehnit von Norheim genau der aus den älteren Prehnitanalysen durch Rammelsberg abgeleiteten Formel entspricht, folgt von selbst, dass die für den Prehnit von Norheim entwickelte Formel für alle Prehnite maassgebend ist.

Berlin, im November 1867.

LIII.

Ueber Lichtentwickelung bei der langsamen oder unvollständigen Oxydation verschiedener Stoffe*).

Von

Heinrich Baumhauer.

Das Leuchten des langsam oxydirenden Phosphors findet in vielen Lichterscheinungen, welche ebenfalls auf der Oxydation verschiedener Stoffe beruhen, Analogien, die nicht ohne Interesse sind. Weisses Schreibpapier leuchtet, auf eine heisse Ofenplatte gelegt, während des Verkohlens im Dunkeln sehr deutlich. Ebenso Seidenpapier. Durchsichtiges Oelpapier verkohlt dagegen ohne Lichtentwicklung. Feines Sägemehl von Birkenholz sowie Kleien leuchten auf der heissen Ofenplatte im Dunkeln sehr lebhaft. Das Licht scheint dieselbe Farbe zu besitzen, wie bei den erstgenannten Erscheinungen und gleicht demjenigen des phosphorescirenden Kalkspathes, welchen man durch Erhitzen erhält. Jedoch bedarf es bei dem letzteren einer höheren Temperatur.

Wenn man Schreibpapier während des Leuchtens schnell von der heissen Ofenplatte wegnimmt, so leuchtet es eine kurze Zeit lang nach. Von dem gewöhnlichen Glühen des Papiers kann hierbei keine Rede sein, weil einerseits das entstehende Licht keine oder nur sehr wenig rothe Strahlen enthält, und andererseits das Papier bei gehöriger Vorsicht kaum hellbraun anlief, obschon die Verkohlung die wesentliche Bedingung der Erscheinung ist.

Nach meinen Versuchen fängt der längere Zeit unter kaltem Wasser aufbewahrte und herausgenommene noch feuchte Phosphor beim Erwärmen auf 9—10° C. zu leuchten an. Erkaltet man ihn gleich darauf wieder, so hört er auch unter dieser Temperatur zu leuchten auf. Hat er hingegen schon etwa eine viertel Stunde geleuchtet, so erlischt er erst bei ungefähr 0° C. wieder. Die Wirkung der ersten Erwärmung ist hier also eine nachhaltige. Sie muss gleichsam den

*) S. die vorl. Notiz: dies. Journ. 102, 123.

Oxydationsprocess induciren, damit er bei kälterer Temperatur fortgesetzt werden kann. Das Licht des Phosphors verschwindet bekanntlich beim Anblasen, wie eine schwache Flamme bei zu starkem Luftzuge.

Natrium leuchtet nicht nur bei völliger Dunkelheit auf frischer Schnittfläche, sondern auch beim Zersetzen des Wassers, wobei keine Verbrennung stattfindet. Das Licht des trocknen Natriums dauert längere Zeit an, bis zuletzt die gebildete Natronhydratschicht zu dick geworden ist, um die Strahlen durchzulassen. Kalium leuchtet ebenfalls auf frischer Schnittfläche sehr schön, allein nicht so lange wie Natrium, weil es lebhafter oxydirt als dieses. Doch kann das Leuchten durch Anblasen verstärkt und verlängert werden. Der Athem führt nämlich dem oxydirenden Metalle Sauerstoff zu nebst Wasserdampf, welch letzterer zersetzt wird. Es gleicht dies dem Anfachen eines starken Feuers. Das feste Natriumamalgam scheint nicht die Fähigkeit zu besitzen, im Dunkeln an der atmosphärischen Luft zu leuchten.

LIV.

Ueber die allgemeinen metallurgischen Methoden von Whelpley und Storer

theilt T. H. Hunt folgenden Bericht mit (Sillim. Amer. Journ. [2], **43**, No. 129, p. 305.)

1) Die erste Operation in der Behandlung der Erze ist die *Zerkleinerung*, welche durch zwei neue sinnreiche Maschinen, den *Brecher* und *Pulverisirer*, bewerkstelligt wird. Der erstere besteht aus einer wagerechten runden Tafel aus schwerem Eisen, 42 Zoll im Durchmesser, die sich etwa 1000 mal in der Minute umdreht. Auf ihrer oberen Fläche sind 4 oder mehr Stäbe oder Blöcke von abgeschrecktem Eisen radial befestigt und das Ganze ist mit einem aufwärts durchbohrten Schirm umgeben, durch dessen Oeffnung die auf mindestens 6 Zoll Durchmesser zerkleinerten Erzbruchstücke hineinfallen. Diese werden durch die rotirenden Stäbe zermalmt zu Staub

und kleinen Körnchen, welche durch den durchbohrten Schirm herausgeschleudert werden, während die gröberen Theile durch den Kranz wieder zurückgeworfen werden zur vollständigen Zerkleinerung. Solche Maschine mit 15 Pferdekraft zermahlt in einer Stunde 18—20 Tons Quarz oder hartes Erz zu Sand und grobem Kies.

Der Pulverisirer ist eigentlich eine Luftmühle und besteht aus einem horizontalen Wellbaum, mit Armen oder Schaufeln versehen, die sich innerhalb der Entfernung eines Zolls von der inneren Fläche eines mit Stahl ausgefütterten Cylinders von 18—40 Zoll Durchmesser 1—3000mal in der Minute umdrehen. Das vorläufig zerkleinerte Erz wird eingebracht durch die Oeffnung im Mittelpunkt einer Platte, die das eine Ende des Cylinders bedeckt und mit zahlreichen kleinen Löchern durchbohrt ist. Das andere Ende ist durch eine Scheidewand mit axialer Oeffnung mit einem gewöhnlichen Ventilator verbunden, welcher meist an dem die Schaufeln tragenden Wellbaum angebracht ist. Die gegenseitige Reibung der Erztheilchen, welche in Folge der so schnellen Umdrehung in dem Peripherieraum der Mühle eintritt, zermalmt sie zu feinem Staub, der sofort aus dem Cylinder mittels des Luftstroms des Ventilators in grosse Kammern geblasen wird, wo er sich absetzt. Während die gegenseitige Reibung in der Mühle spröde Körper pulverisirt, werden dehnbare Metalle unter denselben Bedingungen bald in runde Kügelchen geschlagen. Man beabsichtigt daher, dieses Princip zur Behandlung des gediegenen Kupfers vom Oberen See anzuwenden, um es von seiner erdigen Gangart zu zu trennen. — Diese Luftmühle hat Anwendung gefunden zur Pulverisirnng verschiedener Droguen, von Kohle als Brennstoff zu dem nachstehend beschriebenen Verfahren, zum Mahlen der Cerealien, auch im grossen Maassstab zur Anfertigung des Knochenmehls für Dünger. Eine dieser Luftmühlen von 42 Zoll Durchmesser, mit 15 Pferdekraft betrieben, zermalmt stündlich 2—3000 Pfund Quarz oder hartes Erz zu viel feinerem Staub, als es die Stampfen thun können.

2) Die Calcination der pulverisirten Erze wird im sogen. *Wasserofen* bewerkstelligt. Dieser besteht in einem 20 bis

30 Fuss hohen Feuerthurm, aus Ziegeln mit doppelten Wänden und etwas konisch gebaut, so dass er an der Spitze 3—4, an der Basis 4—6 Fuss Durchmesser hat. Um seinen oberen Theil sind 4 Feuerbüchsen angebracht, die nahe bei seiner Spitze in den Thurm einmünden; die Spitze ist geschlossen und steht mit einem grossen Ventilator in Verbindung. Der letztere bläst das Erz und Brennmaterial in Gestalt eines feinen Staubs sammt einem reichlichen Quantum Luft, die vermöge ihres Durchgangs zwischen den Thurmwänden mehr oder weniger erhitzt ist, in den Ofen niederwärts. Die Wirkung des in einem heissen Luftstrom brennenden Kohlenstaubs sind wahrhaft überraschend. Der durch die aus den Feuerbüchsen strömenden Flammen entzündete Kohlenstaub brennt in dem herabsteigenden Luftstrom mit höchster Energie und erzeugt in Folge der vergleichsweise grossen der Luft ausgesetzten Oberfläche eine beträchtliche Hitze und bei Ueberschuss an Brennstoff ein intensives Licht. Der grosse Feuerstrom, nahezu den ganzen Thurm erfüllend, kann nach Belieben oxydirend und reducirend gehalten werden, je nach der Zufuhr von Brennstoff und Luft. Er erhitzte in einem Beispiel 12 Fuss unter der Spitze des Thurms mit grosser Schnelligkeit einen 2 Fuss langen Schmiedeeisenstab von 1 Zoll Durchmesser, der an beiden Enden auflag, derartig zur Weissgluth, dass der Stab nach 30 Secunden sich wie Wachs zusammenbog. Man begreift diese enorme Wirkung, wenn man erwägt, dass 1 Cubikfuss Kohle zu Theilchen von $^1/_{500}$ Zoll Durchmesser zertrümmert, eine Oberfläche von 21 Quadratfuss der Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs darbietet. Diese Art der Anwendung des Brennmaterials verheisst wichtige Resultate für Flammenöfen, Muffeln, Glasöfen, für die Verarbeitung des Eisens und selbst für die Dampferzeugung.

Die Calcination (Röstung) der schwefelhaltigen Erze erheischt nur geringe Temperatur und reichen Zufluss von Sauerstoff; darum wird das Erz mit oder ohne Zusatz von gepulvertem Brennmaterial mittels eines schwachen Ventilators in den grossen Luftstrom des rothglühenden Feuerthurms eingeblasen. Schwefel und Metall werden schnell oxydirt und

die Oxyde fallen in den Wasserbehälter darunter, während der Luftstrom eine Reihe über diesem Behälter erbauter und nach unten offener Kammern durchstreicht. Diese Bewegung der Luft wird durch ein grosses am Ende der Reihe stehendes Ventilatorrad befördert, welches, mit seinen Schaufeln ins Wasser tauchend, in der letzten Kammer einen grossen Sprühregen erregt und hierdurch sowohl den suspendirten Staub niederschlägt als auch die Absorption der schwefligen Säure unterstützt. Was von letzterer etwa unabsorbirt entweicht, kann durch ein zweites Sprührad dahinter, durch Kalkmilch oder dergl. aufgefangen werden.

Wenn geschwefelte Kupfererze geröstet werden, füllt man den Wasserbehälter mit einer Lösung von Kochsalz und Chlorcalcium, durch welche nach Absorption der schwefligen Säure das Kupferoxyd in Oxydul oder vielmehr in Chlorür verwandelt wird nach folgender Gleichung

$$CaCl + SO_2 + 2CuO = CaO,SO_3 + Cu_2Cl.$$

In der That wird eine Chlorcalciumlösung, in welcher Kupferoxyd suspendirt ist, durch schweflige Säure in eine weisse Krystallmasse von Gyps und Kupferchlorür verwandelt. Letzteres ist in heisser Chlorcalciumlösung löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Gewöhnlich nun bewirkt die Anwesenheit des Kochsalzes die leichte Löslichkeit des Kupferchlorürs.

Das calcinirte in den Behälter, der sich 60 Fuss und mehr unter dem Ofen und seinen Kammern entlang erstreckt, fallende Erz wird durch fortdauernde Bewegung einer untergetauchten rotirenden Schnecke vorwärts bewegt und fällt am Ende in eine Vertiefung, aus der man es wegnimmt. Es ist frei von Kupfer, enthält aber meist noch ein wenig unoxydirtes Schwefelmetall, welches, wenn von hinreichendem Belang, durch Wiederholung des Processes umgewandelt wird.

In der Regel begleitet eine kleine und wechselnde Menge Eisenchlorür das Kupferchlorid und kann durch folgende einfache Reaction von der Kupferlösung getrennt werden:

$$3CuO + 2FeCl + = Cu_2Cl + CuCl + Fe_2O_3.$$

Es genügt daher, zu der vom Gyps und dem Unlöslichen ab-

gegossenen erhitzten Flüssigkeit eine Quantität Kupferoxyd hinzuzufügen, dann fällt das ganze Eisen nieder und das Kupferoxyd bringt bei Anwesenheit von Luft schnell ein gleiches Resultat hervor. Durch Kalkmilch fällt man nachher aus der Kupferchlorürlösung das Oxydul und unterwirft letzteres der Reduction. Inzwischen ist das Chlorcalcium wieder hergestellt und das Bad wieder in seiner ursprünglichen Beschaffenheit bereit, um beliebig lange zu dienen. Das einzige hierbei verbrauchte Reagens, abgesehen von den Elementen der Erze und dem Luftsauerstoff, ist das Kalkäquivalent, welches zum Fällen des Kupferoxyds gebraucht wird.

Es leuchtet ein, dass für goldhaltige Sulfurete die Behandlung im Feuerthurm mit Hülfe eines blossen Wasserbades ein einfaches und genügendes Mittel der Entschweflung darbietet und das Gold in einem für die Amalgamirung sehr günstigen Zustande liefert, während bei kupferhaltigen Golderzen ein gleiches Resultat sich ergiebt und überdies das Kupfererz, welches bei dem gewöhnlichen Verfahren verloren geht, mit Hülfe des Chloridbades gewonnen wird.

Die Erfinder der oben genannten Processe heben hervor, dass auf diese Weise das Kupfer zu etwa $^1/_3$ des Kostenpreises der gewöhnlichen Methode gewonnen werden kann. Der geringe Verbrauch an Brennstoff und die leichte mechanische Behandlung grosser Mengen Materials lässt das neue Verfahren besonders vortheilhaft erscheinen für die Verarbeitung geringhaltiger Erze in Gegenden, wo Transportschwierigkeiten und Mangel an Brennstoff herrschen. Die Patentträger haben in Ost-Boston einen kleinen Probeofen von 18 Fuss Höhe und errichten jetzt einen auf Harvey-Hill-Grube bei Quebeck von 30 Fuss Höhe, in welchem sie in 24 Stunden 50 Tons 7procentiges Erz zu verarbeiten gedenken.

LV.

Ueber Pyrophosphorsäure.

Durch neue Untersuchungen hat Gladstone darzuthun versucht, dass die Phosphorsäure, wie man ja auch nach dem Aequivalent O = 16 ohnedies anzunehmen gezwungen ist, eine vierbasige Säure, $P_2H_4O_7$, sei (Journ. Chem. Soc. [2], 5, p. 435).

Zunächst erinnert der Vf. daran, dass einige Doppelsalze bekannt sind, in denen die beiden Metalle in dem Verhältniss von 3 At. des einen zu 1 At. des andern vorhanden sind, und dass Pyrophosamide mit 1,2 und 3 At. NH_2 existiren. Dann giebt er die Analysen einiger Salze.

Das *Eisenoxydsalz*, $P_2fe_4O_7$ *). Wenn man Lösungen von pyrophosphorsaurem Natron und Eisenchlorid, beide von bekanntem Gehalt, vermischt, so löst sich der entstandene Niederschlag so lange auf, als 2 At. feCl auf 1 At. $P_2Na_4O_7$ kommen, steigert man den Zusatz des Eisenchlorids, so scheidet sich ein flockiges, weisses Eisenoxydsalz aus, welches die Zusammensetzung $P_2fe_4O_7$ besitzt und bis auf den Wassergehalt mit Schwarzenberg's Salz (dies. Journ. 46, 250) übereinstimmt. (Der Vf. untersuchte das bei 100° getrocknete Salz).

So lange der erst entstehende Niederschlag sich noch auflöst, bildet sich augenscheinlich das sogen. Doppelsalz, $P_2Na_2fe_2O_7$, welches aus der Lösung nicht rein abzuscheiden gelang.

Das *Kupferoxydsalz*, $P_2Cu_4O_7 + 2H_2O$ (Schwarzenberg giebt l. c. dieselbe Zusammensetzung an). Auch hier tritt die Fällung des unlöslichen Salzes in den Proportionen wie beim Eisenoxydsalz ein und auch hier gelang es nicht, das lösliche Doppelsalz zu isoliren.

Ueberschuss von Natronpyrophosphat löst die Niederschläge in Quecksilberoxydul-, Eisen-, Zink-, Thonerde- und

*) In dieser Formel ist der Einfachheit halber Gerhardt's fe = 18,66 gesetzt. O bedeutet wie in allen folgenden Formeln 16.

Bleisalzen auf, aber nicht die in Quecksilberoxyd- und Chromsäuresalzen. [Unter Quecksilberoxydsalzen wird wohl der Vf. Quecksilberchlorid nicht mit verstehen. D. Red.]

Die beiden zuerst beschriebenen Salze hat der Vf. in eigenthümlicher isomerer Modification kennen gelernt, in welcher sich das Eisenoxydsalz zur Prüfung auf Pyrophosphorsäure sehr gut eignet.

Das normale Eisenoxydsalz löst sich leicht in verdünnten Säuren auf, z. B. in Schwefelsäure, wird aber die Lösung gekocht, so trübt sie sich und es scheidet sich eine weisse flockige Masse aus, $P_2fe_4O_7 + 3H_2O$, die sich aber nicht mehr, wie das ursprüngliche Salz, in überschüssigem Natronpyrophosphat, Eisenchlorid oder verdünnten Säuren löst, sondern nur mit demselben die Leichtlöslichkeit in Ammoniak theilt.

Auf analoge Weise erhält man das Kupferoxydsalz, $P_2Cu_4O_7 + 2H_2O$, welches ebenfalls sich wie das abnorme Eisenoxydsalz verhält und ähnliche Resultate geben auch die Eisenoxydul- und Zink-Pyrophosphate. Dagegen zeigt die aus solchen Salzen (z. B. aus dem Eisensalze durch Kali oder aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff) abgeschiedene Säure keine anomalen Eigenschaften.

Ueber die Entstehung der Pyrophosphorsäure nach bis jetzt bekannter Weise (durch Glühen des normalen Natronphosphats) kann man sich nicht wohl Rechenschaft ablegen mit Bezng auf ihre Constitution. Aber man kann sie anders darstellen und dann lässt sich eine Meinung bilden, z. B. wenn man wasserfreie Phosphorsäure in eine Lösung von Kalihydrat in wasserfreiem Weingeist einträgt, oder wenn man Phosphoroxychlorid in eine starke Ammoniaklösung tropft. Der erstere Fall veranschaulicht sich so:

$$P_2O_5 + 4KHO = P_2K_4O_7 + 2H_2O,$$

der zweite so:

$$2PCl_3O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}PCl_2O\\PCl_2O\end{matrix}\right\}O + KCl + HCl \text{ und}$$

$$\left.\begin{matrix}PCl_2O\\PCl_2O\end{matrix}\right\}O + 4KHO = \underbrace{\left.\begin{matrix}P(HO)_2O\\P(HO)_2O\end{matrix}\right\}O}_{\text{Pyrophosphorsäure}} + 4KCl.$$

Während nun bekanntlich Phosphoroxychlorid mit Wasser oder verdünnter Kalilauge gewöhnliche Phosphorsäure bildet, ist es die Wirkung des concentrirten Alkalis, welche den Angriff von 2 Mol. Oxychlorid auf 1 Alkali gleichzeitig und die sofortige Ersetzung alles Chlors durch Hydroxyl bewerkstelligt. Man könnte nun auch erwarten, dass die Reaction so verlaufen möchte $PCl_3O + K_2O = 2KCl + PClO_2$ und $PClO_2 + K_2O = KCl + P\left.\begin{matrix}KO\\O\end{matrix}\right\}O$ oder PKO_3 d. h. metaphosphorsaures Kali. In der That beobachtete der Vf. auch die Bildung von Metaphosphorsäure, als er Phosphoroxychlorid auf Calcium oder $1\frac{1}{2}$fach kohlensaures Ammoniak tropfte, gleichzeitig neben pyrophosphorsaurem Salz.

Ein Stützpunkt für die Annahme, dass die rationelle Formel der Pyrophosphorsäure die Elemente des Hydroxyls in sich enthält, sieht der Vf. auch darin, dass sie so leicht Amide bildet.

LVI.

Chemische Notizen.

Von

Prof. Dr. Ritthausen.

1) Dolomitreicher Mergel.

Bei Untersuchung verschiedener Mergel aus Waldau (2 Meilen östlich von Königsberg i. Pr.) und dessen Umgegend ergab sich ein so hoher Gehalt an kohlensaurer Magnesia, dass auf eine beträchtliche Beimischung von Dolomit geschlossen werden musste, die auch schon durch das Verhalten der Erden gegen kalte Salzsäure, welche bald nach erfolgter Auflösung des kohlensauren Kalks eine lange Zeit noch fortdauernde schwache Kohlensäureentwicklung veranlasste, angezeigt wurde. Man wusch nun die aus den gepulverten Erden abgesiebten Steine völlig rein von anhängender Erde und trocknete dann; es liessen sich so leicht eine Menge Dolomittrümmer herauslesen, leicht kenntlich an ihrer krystallinischen

Beschaffenheit, ihrer Farbe und Härte, sowie an dem Verhalten gegen Salzsäure in der Kälte und Wärme. In einer in einem Wiesengrunde bei Waldau geöffneten Mergelgrube sammelte ich in kurzer Zeit eine beträchtliche Anzahl grösserer Fragmente.

Die Analyse einiger Stücke von verschiedenen Fundorten ergab nachstehende Resultate

1) Dolomit aus thonigem Mergel von Liska-Schaaken; 2) gelblich-grauer Dolomit und 3) röthlicher, thonreicher Dolomit von Poduren.

	In 100 Th.			
	1.	2.	3.	
$\dot{Ca}\ddot{C}$	56,2	49,8	44,6	p.C.
$\dot{Mg}\ddot{C}$	42,7	44,8	35,8	„
Thon und Quarz	—	4,9	17,4	„
$\ddot{Fe}$ und $\ddot{Al}$ . .	Spur	geringe Menge	2,6	„

Die abgesiebten feinen Erden 1) von Liska-Schaaken, 2) und 3) von Poduren, 4) von Waldau und 5) von Wargienen enthielten

	In 100 Th.					
	1.	2.	3.	4.	5.	
$\dot{Ca}\ddot{C}$	11,15	13,04	13,7	12,8	28,8	p.C.
$\dot{Mg}\ddot{C}$	3,99	3,00	3,3	2,8	3,99	„

Viele der ausgesuchten Dolomitfragmente zeigen noch ziemlich scharfe Kanten und Ecken, die Bruchflächen erscheinen zumeist noch sehr frisch, Dichte und Härte scheinen sich unverändert erhalten zu haben. Nur der röthliche, thonreiche Dolomit von Poduren liess in seinen matten Bruchflächen und der geringen Härte einen vorgeschrittenen Grad der Verwitterung erkennen.

Die Ausdehnung dieses Mergellagers, das in wechselnder Tiefe, an einigen Orten jedoch schon wenige Fuss unter der Oberfläche angetroffen wird, scheint nicht unbedeutend zu sein, da nach der Lage der genannten Orte angenommen werden kann, dass es sich ohne Unterbrechung von den Ufern des Pregel (Waldau) nördlich bis zu den Ufern des kurischen Haffs (Liska-Schaaken) und der Ostsee erstreckt.

2) Lithionhaltiger Mergel und Boden in Ostpreussen.

Bunsen und Kirchhoff*) bemerken über die Verbreitung des Lithion in Pflanzenaschen: „Alle von uns untersuchten odenwälder Aschen aus Hölzern, welche auf Granitboden wachsen, sowie russische und andere käufliche Potaschen enthalten Lithion. Selbst in den Aschen des Tabaks, der Weinblätter, des Rebholzes und der Weinbeeren, sowie in der Asche der Feldfrüchte, welche in der Rheinebene bei Waghäusel, Deidesheim und Heidelberg auf nicht granitischen Boden gezogen worden, fehlt das Lithion eben so wenig, als in der Milch der Thiere, welche mit jenen Feldfrüchten genährt werden."

Bekannt sind ferner die Vegetationsversuche vom Fürsten zu Salm-Horstmar**), durch die dargethan zu werden scheint, dass Lithion (und Fluorkalium) zur Fruchtbildung der Gerste nothwendig seien.

Muss aus diesen Thatsachen auch auf eine allgemeine Verbreitung des Lithion in den cultivirten Böden geschlossen werden, so liegen doch noch wenig Angaben über den Gehalt derselben an diesen Körpern vor. Angaben über das Vorkommen in Böden des norddeutschen Flachlandes sind mir überhaupt nicht bekannt.

Ein sogenannter Mergel aus Weitzdorf in Ostpreussen erregte durch seine Zusammensetzung, insbesondere durch seinen Gehalt an Lithion, das mit dem Spectralapparat so leicht nachzuweisen ist, einiges Interesse; ebenso gaben Proben des über dem Mergel lagernden Culturbodens, auf welchem nach Angabe des Einsenders der Mergel ohne Wirkung geblieben war, bei der Prüfung auf Lithion eine gleich schöne und ausgezeichnete Reaction. In jedem Falle genügten geringe Mengen der Erden, um von dem Rückstande aus der salzsauren Lösung, welche Magnesia, Lithion und Alkalien (nach Abscheidung aller übrigen Körper) enthält, ein schönes

*) Analyse durch Spectralbeobachtungen, von G. Kirchhoff und R. Bunsen, Pogg. Ann. **110**, 171—172.

) Dies. Journ. **84, 140—145.

langdauerndes Lithiumspectrum (neben denen von Kali und Natron) in dem Aufleuchten der Linie Li α zu erhalten.

Ich habe von dem Mergel die wichtigsten Bestandtheile, darunter auch das Lithium, quantitativ bestimmt. Zur Bestimmung des letzteren wurden 5 Grm. lufttrockener Substanz in einer grösseren Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure bei viersttindigem Erhitzen bis zur fast vollständigen Verdampfung des überschüssigen Hydrats aufgeschlossen. Aus dieser in bekannter Weise weiter behandelten Masse ergaben sich 0,204 KCl, NaCl, LiCl, welche, 8 Tage mit einer Mischung von Aether und Alkohol unter häufigem Umschütteln digerirt, 0,191 KCl, und NaCl — 0,013 LiCl enthielten. Die Kalibestimmung (mit $PtCl_2^{\cdot}$) ergab 0,175 KCl, wonach die Menge des NaCl 0,016 betrug.

Die Analyse ergiebt nun die Zusammensetzung:

für 100 lufttrockne Substanz			
Quarz-Sand	18,80	p.C.	
Thon . .	38,02	„	
$\ddot{S}i$	8,16	„	
$\ddot{F}e$ . . .	5,60	„	
$\ddot{A}l$ . . .	3,20	„	
$\dot{M}g$ . . .	2,48	„	97,332
$\dot{C}a$ . . .	10,41	„	
$\dot{K}$	2,10	„	
$\dot{N}a$ . . .	0,17	„	
$\dot{L}i$	0,092	„	
$\ddot{C}$	8,30	„	

wobei die dem Thon zugehörige Menge Alkali nicht in Abzug gebracht ist, da sie nicht besonders bestimmt wurde. Es muss auch bemerkt werden, dass das in Aether und Alkohol gelöste LiCl noch nicht ganz rein war, da neben der Linie Liα noch die Linie Kaα und die Natriumlinie, diese jedoch sehr schwach, gesehen werden konnte.

Der über dem Mergel liegende Boden enthält, nach der qualitativen Li-Reaction im Spectralapparat im Vergleich zu der vom Mergel, sicher nicht weniger Lithion, als dieser. In der Asche von Hafer, der auf diesem Boden gewachsen sein sollte, konnte ich, obwohl die Asche von 100 Grm. Hafer zur Prüfung verwandt wurde, keine Spur von Lithion auffinden.

Eine Untersuchung der noch erkennbaren und nicht völlig

verwitterten mineralogischen Bestandtheile führte nur zu der Vermuthung, dass der Gehalt an Lithion vom Glimmer abzuleiten sei.

---

3) Bildung von Vivianit im Grunde einer Düngergrube.

Beim Ausgraben des Grundes der Düngergrube auf der Domäne Waldau bis zu 4 Fuss Tiefe wurde noch aus dieser Tiefe eine Erdmasse ausgeworfen, die anfangs farblos, sich nach einiger Zeit auf den Bruchflächen der einzelnen Stücke lebhaft blau gefärbt zeigte. Durch diese Reaction war ein Gehalt an *phosphorsaurem Eisenoxydul* angezeigt, der ursprünglich wohl nicht vorhanden gewesen, sondern durch Infiltration von Phosphorsäure oder phosphorsaure Salze enthaltenden Wässern, von Düngerjauche, deren Phosphorsäure sich mit dem Eisenoxydul des Bodens verband, herbeigeführt ist. Man fand das Salz so in dem Boden vertheilt, und meist so innig mit diesem gemischt — nur einzelne kleine Höhlungen enthielten, wie es schien, geringe Mengen reiner Substanz in Form kleiner Krystalle — dass unter den vorliegenden Verhältnissen eine andere Deutung des Vorkommens und der Bildung nicht zulässig erscheinen kann.

Ich liess von Hrn. Nitschmann eine Analyse der Erde, wobei insbesondere auf eine möglichst genaue Bestimmung der Phosphorsäure, die aus der Ammoniakfällung der Salzsäurelösung in bekannter Weise mit molybdänsäurem Ammoniak abgeschieden wurde, Bedacht genommen ist, ausführen. Die Resultate sind folgende:

	In 100 Th.		
Wasser	2,12	p.C.	
Organische Stoffe	2,25	„	
Thon und Sand .	88,80	„	
$\ddot{S}i$	1,92	„	
$\ddot{F}e$	2,04	„	In ClHl löslich.
$\ddot{A}l$	1,21	„	
$\dot{C}a$	0,17	„	
$\dot{M}g$	0,58	„	
$\dot{K}$	0,64	„	
$\dot{N}a$	0,06	„	
$\ddot{\ddot{P}}$	0,48	„	

Da die ursprüngliche Zusammensetzung dieser Erde nicht bekannt ist, so lässt sich nur durch Vergleichung mit dem PO_5-gehalt anderer Erden, der in fruchtreichem Ackerboden selten mehr als 0,2 p.C., in Thon und Lehm meist weniger als 0,1 p.C. trägt, folgern, dass der grössere Theil der gefundenen Phosphorsäure als aus dem Dünger infiltrirt und absorbirt zu betrachten ist.

Es lässt sich nun, wenn man will, leicht berechnen, indem $^3/_4$ der gefundenen PO_5menge, 0,36 p.C., als absorbirt angesehen wird, welchen Verlust an Phosphorsäure der Dünger durch Auswaschung und Eindringen der Salzlösungen in den Boden im Laufe der Jahre erlitten hat; derselbe beträgt für 5000 Quadratfuss Fläche bei 4 Fuss Tiefe und etwa 25,000 Centner Erde, 90 Centner Phosphorsäure, die einen Werth von mindestens 900 1000 Thaler repräsentiren.

4) Blasenstein (eines Ochsen) von Kieselerde.

Blasensteine von Pflanzenfressern, die vorwiegend aus Kieselerde bestehen, sind schon mehrfach beobachtet worden *). Unter mehreren mir zur Untersuchung übersandten Blasensteinen von Ochsen, die in grösserer Anzahl fast gleichzeitig am Stein erkrankten und meist starben, fand sich einer, als dessen Hauptbestandtheil *Kieselerde* durch einige Reactionen leicht erkannt wurde.

Der Stein hat eine von der Form der Maulbeersteine ganz abweichende Form, ist cylindrisch, mit zahlreichen Höckern bedeckt, die namentlich an beiden Enden angehäuft, diese kranzförmig umgeben; er ist von Farbe grauweiss, besitzt eine grosse Härte und zeigt an Bruchflächen sehr deutlich Bildung in dünnen Schichten. Das Gewicht beträgt 0,287 Grm. Beim Glühen der Substanz tritt nur geringe, schnell verschwindende Schwärzung ein, so dass nur wenig organische Substanz beigemengt sein kann; die geglühte weisse Masse löst sich nicht in concentrirter Salzsäure und giebt, als Pulver in die Phos-

*) Harnröhrensteine von Schaafen bestanden nach Professor Dr. Liebner (Chem. Centralbl. 1866, p. 115) aus 11,03 organischer Substanz, 71,05 Si, 6,24 S, 11,62 Ca, Spuren von Mg.

phorsalzperle gebracht, das bekannte Kieselskelett, mit kohlensaurem Natron eine nur sehr wenig trübe Schmelze, die sich leicht in Wasser löst. In der Salzsäurelösung fanden sich nur Spuren von Kalk und Schwefelsäure.

Der Harn der Pflanzenfresser enthält immer verhältnissmässig bedeutende Mengen Kieselerde, vielleicht in Form von kieselsaurem Kali; beim Eindampfen des Harns oder bei Fäulniss wird das Salz zersetzt und Kieselerde abgeschieden. Ich erhielt während des Eindampfens von 40 Pfd. klarem Kuhharn eine schlammige, voluminöse Masse, die sich auf der verdampfenden Flüssigkeit nach und nach ansammelte und abgeschöpft wurde, im Gewicht, trocken, von etwa 15 Grm. Bei Prüfung derselben auf ihre Bestandtheile fand man einen *beträchtlichen Gehalt an Kieselerde*; nach zwei ausgeführten Bestimmungen in der *ausgeglühten Schaummasse*: 20,8 u. 21,2 p.C. neben 35,3 p.C. meist kohlensaurem Kalk und 1,8 p.C. Mg.

---

5) Soda als sogenannter Mauersalpeter.

In einem feuchten, dem Licht wenig zugänglichen Vorrathsraume, dessen Wände mit Cement abgeputzt waren, zeigte sich massenhaft eine Auswitterung in grossen, fast wolligen Flocken, aus langen, vielfach gekrümmten und in einander verfilzten Nadeln gebildet.

Bei der Analyse von frisch abgewogener Substanz, von Hrn. Olszewsky ausgeführt, erhielt man

	In 100 Th.	
Ṅa	20,29	34,04
C̈*)	13,75	
Wasser	60,61	
Unlöslich in Wasser	5,05 (kohlensaurer Kalk und Sand von etwas beigemengtem Putz)	

Das Verhältniss von ṄaC̈ zu HO ist 0,64 : 6,73 oder = 1 : 10,5, wonach dem Auswitterungsproduct die Formel der krystallisirten Soda ṄaC̈ + 10HO zukommt.

*) C̈ aus der wässerigen Lösung mit CaCl gefällt und im Niederschlage volumetrisch bestimmt.

---

6) Portland-Cement von Powunden.

Schon seit mehreren Jahren wird in Powunden bei Elbing (Westpreussen) aus Mergeln ein Cement dargestellt, dem man nachrühmt, dass er sich bei der Anwendung als vortrefflich bewährt habe.

Ich liess eine Probe desselben, von einer grösseren Sendung frisch dargestellten Products genommen, von Hrn. Olszewsky analysiren, der folgende Zusammensetzung fand:

	In 100 Th.	
Ca	57,72 p.C.	
Mg	1,08 „	
Mn, Fe und Al	14,01 „	
Si	22,70 „	
S	0,83 „	
Sand	1,86 „	
Alkalien . .	1,80 „	(durch Differenz)
	100,00 p.C.	

Bei Behandlung mit ClH entwickelt sich in Folge des Gehalts an Mn beträchtlich Cl. — Es stimmt diese Zusammensetzung mit der anderer guter Portlandcemente überein.

---

7) Reaction auf Proteïnstoffe.

Bei der Untersuchung der Proteïnstoffe des Weizenklebers, des Roggens und des Pflanzencaseïns — welche letztere demnächst veröffentlicht werden wird — bediente ich mich vielfach und mit grossem Nutzen der Reaction*), welche Kupferoxydlösung und Kali in Auflösungen der Proteïnkörper hervorbringt. Obwohl die Reaction allgemein bekannt und z. B. in Hoppe-Seyler's Handbuch der physiologischen und pathologischen chemischen Analyse, p. 137, unter den Proteïnreactionen mit aufgeführt ist, sind doch vielleicht folgende Bemerkungen (ausser denen, die ich schon früher mittheilte**) nicht ganz überflüssig.

Zur Auflösung der in Wasser für sich nicht löslichen

---

*) Dieselbe ist, so viel mir bekannt, zuerst von Humbert angegeben worden.

**) Dies. Journ. 85, 206 u. 99, 449

Substanzen sind für diese Reaction am meisten Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure, dann sehr verdünnte Kali- und Natronlauge geeignet. Man versetzt eine kleine Menge der Lösung mit 1—2 Tropfen oder auch entsprechend weniger gesättigter Kupfersolution, wornach bei alkalischer Flüssigkeit die Reaction sofort eintritt, da sich der anfänglich gebildete Niederschlag beim Umschütteln meist vollständig mit schön violetter Farbe löst, bei saurer Flüssigkeit, nachdem man mit K̇ oder Ṅa alkalisch gemacht hat. Ist Kupfersalz überschüssig angewendet worden, so verdeckt wohl der blaue Niederschlag anfangs die Färbung der Flüssigkeit, sie tritt aber nach kurzem Stehen deutlich hervor. Die Reaction geht bei *gewöhnlicher Temperatur* vor sich und kann das Erhitzen der Probe, das ich anfänglich für nöthig hielt, ganz entbehrt werden.

Die Farbe der Lösung ist bei Reinheit der Proteïnsubstanz *violett*, dagegen bei Anwesenheit von löslichen Kohlenhydraten, insbesondere Zucker und Dextrin, oder von Säuren, die in alkalischer Lösung lösliche Kupferverbindungen bilden, bläulich und um so tiefer blau, je mehr von den getrennten Materien noch zugegen ist. Dieses Verhalten giebt ein sehr gutes und brauchbares Mittel zur Erkennung der grösseren oder geringeren Reinheit namentlich von Pflanzenproteïnstoffen ab.

In der Empfindlichkeit wird die Probe von der Reaction mit dem Millon'schen Reagens wohl etwas übertroffen; doch kann man 1—2 Mgrm. Substanz bei nicht zu starker Verdünnung der Lösung vollkommen sicher erkennen und nachweisen.

LVII.

Notizen.

1) Partzit, ein neues Mineral.

Mit diesem Namen belegt Alb. Arents (Sill. Amer. Journ. [2] **43**, No. 129, p. 362) ein Mineral, welches zuerst von Dr. Partz als ein Silbererz bezeichnet und 1865 in den Blind Spring Gebirgen, Grfsch. Mono, Californien, gefunden wurde.

Bisher ist es nur im amorphen glanzlosen Zustande mit muschligem — ebenen Bruch, gelblich grün — schwärzlich grün, gefunden worden. Die helleren Parthien enthalten das weisse Silber. Silbergehalt schwankt zwischen 4 und 12 p.C.

Spec. Gew. 3,8. Härte = 3,4. Schmilzt auf Platinblech schwer zu schwarzer Schlacke, auf Kohle giebt es einen Regulus, der reinem Antimon gleicht. Säuren lösen Kupfer, Silber, Blei und hinterlassen Antimonoxyd.

Zusammensetzung		Atomverhältniss
SbO_3	47,65	1
CuO	32,11	3
AgO	6,12	
PbO	2,01	
FeO	2,33	
HO	8,29	3

Arsen war nur in geringen Spuren anwesend.

Der Partzit findet sich in unregelmässigen knotenförmigen Ablagerungen in Gängen von 9 Zoll bis 8 Fuss Mächtigkeit, begleitet von silberhaltigem Bleiglanz. Er ist Gegenstand ausgedehnter bergmännischer Gewinnung.

---

2) Einige neue synthetische Kohlenwasserstoffe.

C. Bigot und R. Fittig theilen darüber folgendes mit:

Das *Amylbenzol*, dessen Bereitung und Eigenschaft Tollens und Fittig früher beschrieben haben, besitzt 193° Siedepunkt (nicht 195°) und liefert selbst nur mit 2 Mol. Brom einen Krystallbrei, der aus $C_{11}H_{13}Br_3$ besteht. Die Verbindung, *Tribromamylbenzol*, bildet farblose seideglänzende Na-

deln von 140° Schmelzpunkt, die in heissem Alkohol leicht löslich sind und sich leicht über 150° zersetzen.

Amyltoluol, $C_{12}H_{18}$, durch Behandlung von Bromtoluol und Bromamyl mit Natrium bereitet, ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,8643 spec. Gew. bei 9° und 213° Siedepunkt, bei — 20° nicht fest. Sie liefert mit rauchender Salpetersäure *Dinitroamyltoluol* als dickflüssiges gelbes, in Wasser unlösliches, nicht unzersetzt flüchtiges Liquidum. Durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure entsteht kein Trinitroproduct, sondern ein Gemenge zweier Nitrosäuren. — Mit Brom giebt das Amyltoluol ein dicke fadenziehende Masse, $C_{12}H_{15}Br_3$, die sich leicht zersetzt.

In rauchender Schwefelsäure gelöst bildet das Amyltoluol eine gepaarte Schwefelsäure, deren Barytsalz in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und an der Luft zerfliesst. Das Kalisalz, $KC_{12}H_{17}SO_3$, verhält sich ähnlich.

Durch Oxydation mit Kalibichromat und Schwefelsäure geht das Amyltoluol in Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$, über, wodurch von Neuem bestätigt wird, dass in dem Amyltoluol 2 At. H des Benzols durch Alkoholradicale ersetzt sind, von den Kohlenstoffatomen des Amyls also alle bis auf eines bei der Oxydation sich abspalten. Die austretenden 4 C findet man in der Lösung der Essigsäure wieder.

Amylxylol, $C_{13}H_{20}$. Bereitung ähnlich wie die des vorigen. Farblos, spec. Gewicht = 0,8951 bei 9°. Siedepunkt 232° bis 233°. In seinem sonstigen Verhalten dem Amyltoluol sehr ähnlich. Nirgends gut krystallisirte Verbindungen, weder aus der nitrirten Flüssigkeit, noch aus der Sulfosäure, noch aus dem gebromten Product.

Versuche aus Brombenzol und Jodallyl einen mit dem Styrol homologen Kohlenwasserstoff darzustellen, misslangen. Ebenso die, aus Chlorbenzyl und Bromäthyl einen Kohlenwasserstoff, C_9H_{12}, zu bereiten.

Wenn das Brom in einem jener Kohlenwasserstoffe wie im Bromtulolnol etc. Bromxylol den Wasserstoff des Benzolrestes vertritt, so treten die Alkoholradicale direct in den Benzolkern ein, und es wird z. B. aus Bromtoluol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases}$,

durch Methyl Dimethylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, wenn aber das Brom den einem Alkoholradical angehörigen Wasserstoff vertritt, wie z. B. im Benzylchlorid, $C_6H_5(CH_2Br)$, so müssen bei Ersetzung des Broms durch andere Alkoholradicale Kohlenwasserstoffe mit ganz andern Eigenschaften entstehen. Es müsste z. B. aus dem Benzylbromid durch Eintritt von Methyl, $C_6H_5(CH_2,CH_3)$, d. h. Aethylbenzol entstehen, und durch Eintritt von Aethyl, $C_6H_5(CH_2,C_2H_5)$, d. h. Propylbenzol, und letzteres würde wahrscheinlich identisch mit dem Cumol aus der Cuminsäure sein.

---

3) Ueber Pugh's Bestimmung der Salpetersäure.

So wie früher schon Lenssen (dies. Journ. 78, 204) so haben jüngst Chapman und Schenk (The Laboratory, Juni, No. 9. p. 152) die Methode Pugh's (dies. Journ. 79, 96) fast völlig werthlos gefunden. Die Anwesenheit jeglicher Art organischer Stoffe wirkt derartig auf das Zinnchlorür ein, dass die Gehaltsermittlung durch Titrirung nach vollendeter Operation ganz illusorisch wird. Will man nun das gebildete Ammoniak abdestilliren, was das einzige Zulässige wäre, so ist nur ein richtiges Resultat zu erwarten, wenn keinerlei stickstoffhaltige Substanz anderer Art als Salpetersäure anwesend war. Denn Albumin, Leim und Harnstoff geben mit Zinnchlorür ebenfalls Ammoniak.

---

4) Dijodaceton.

Die dem Kane'schen Mesitchloral (Dichloraceton) correspondirende Jodverbindung hat M. Simpson auf folgende Weise dargestellt (The Laboratory, Mai, No. 5, p. 79):

Es wurde eine schwache Chlorjodlösung in Wasser mit reinem Aceton gemischt und in einem langhalsigen Kolben gelinde erhitzt. Bei 70° trat heftige Reaction ein und ein dunkles Oel schied sich ab. Dieses, mit Wasser und nachher sehr verdünnter Kalilösung gewaschen, im Vacuo getrocknet und analysirt bestand aus $C_3H_4J_2O$.

Das Dijodaceton ist ein strohgelbes, nach einiger Zeit sich röthendes Oel, specifisch schwerer als Wasser, von scharf beissendem Geschmack und starkem Reiz auf die Augen, nicht unzersetzt flüchtig.

Mit Cyansilber, sowie mit Silbersauerstoffsalzen erhitzt liefert es Acroleïn resp. Acrylsäure.

---

5) Analyse der Schwefelquellen in Spalato.

Die an freiem und gebundenem Schwefelwasserstoff reichen jod- und brombaltigen Quellen in Spalato sind von A. Vierthaler (Anz. d. Wiener Akad.) untersucht worden. Längs der Sandsteinküste der an eocenem Kalke angelagerten *„riviera delle castella"* und im Nummulitenkalke von Spalato treten mehrere Schwefelwasserstoffquellen zu Tage, von denen einige unter dem Meeresspiegel hervorbrechen, während andere dem Festlande entquellen, obgleich auch diese mit dem seeischen Grundwasser in Verbindung stehen.

Die Analyse der in Spalato zu Tage tretenden Quellen „Cattani" und „S. Francesco" ergab für 1000 Theile:

	Sorgente Cattani (Dichte = 1,02383)	*S. Francesco* (Dichte = 1,02295)
Kohlensäure	0,1210	0,0492
Kieselsäure und Sand	0,6340	0,1221
Schwefelsäure	1,2170	1,9072
Salpetersäure *)	1,2500	—
Chlor	15,7616	16,2541
Brom	0,4063	0,1453
Jod	0,7493	0,0080
Schwefelwasserstoff, frei	0,0405	0,0166
Schwefelwasserstoff, gebunden	0,0822	0,0510
Thonerde und Eisenoxyd	Spuren	Spuren
Kalk	0,5988	0,6289
Magnesia	2,0185	1,3136
Kali	0,7689	0,5089
Natron	10,9033	12,0959
Lithion	Spuren	Spuren
Organische Substanz	0,0085	0,01105

*) Der Gehalt an Salpetersäure ist zufällig in der Quelle Cattani, da das in der kleinen Badeanstalt gelegene Sammelbecken hart an der *pescheria* (Fischmarkt) in einem für Salpeterbildung günstigen Boden liegt.

Nach Gruppirung der Bestandtheile zu Salzen, ergiebt sich die muthmassliche Zusammensetzung:

Für 100 Theile

	Quelle Cattani	*S. Francesco*
Kalk-Bicarbonat	0,0195	0,00805
Schwefelsaurer Kalk	—	0,14513
Schwefelsaures Natron	0,2159	0,18700
Salpetersaures Natron	0,1967	—
Jod-Natrium	0,0884	0,00092
Chlor-Natrium	1,6787	1,98570
Schwefel-Natrium	0,0195	0,01105
Chlor-Calcium	0,1634	—
Brom-Magnesium	0,0467	0,01671
Chlor-Magnesium	0,4552	0,51133
Chlor-Kalium	0,1244	0,17563
Kieselsäure, Sand	0,0634	0,01221
Organische Substanz	0,0085	0,01105
Eisenoxyd, Thonerde, Lithion	Spuren	Spuren
Summe der fixen Bestandtheile, ber.	3,0803	3,06178
„ „ „ „ gef.	3,1504	3,06877

6) Analyse des Meerwassers an der Küste von Spalato.

Das Meerwasser an der Küste von Spalato besitzt eine Dichte = 1,02645 bei einer Wassertemperatur von 24° C. und bei 29° C. Lufttemperatur.

Die von Vierthaler ausgeführte quantitative Analyse (Anz. d. Wien. Akad.) ergab für 1000 Th. Meerwasser:

Schwefelsäure	2,6245
Kohlensäure	0,2823
Kieselsäure	0,1101
Phosphorsäure	Spuren
Chlor	22,2506
Brom	0,3848
Thonerde und Eisenoxyd	0,2367
Kalk	3,7118
Magnesia	2,3657
Kali	0,2065
Natron	13,6626
Ammoniak	0,0135
Organische Substanzen	0,0563
Summe der fixen Bestandtheile, ber.	40,6930
„ „ „ „ gef.	40,4038

Nach Gruppirung der Einzelbestandtheile zu Verbindungen ergiebt sich somit für 1000 Gewichtstheile Meerwasser eine Zusammensetzung von

Brom-Natrium	0,4954
Chlor-Natrium	25,5012
Chlor-Kalium	0,3780
Chlor-Magnesium	5,6176
Chlor-Calcium	3,3536
Kalk-Sulfat	4,4616
Kalk-Bicarbonat	0,4687
Kieselsäure	0,1101
Thonerde und Eisenoxyd	0,2367
Ammoniak	0,0138
Organische Substanzen	0,0563

Um in Erfahrung zu bringen, ob diese Zusammensetzung eine constante sei oder Variationen unterliege, wurde im Laufe einer Periode von 20 Tagen an gleicher Stelle Meerwasser gehoben, Meer- und Lufttemperator berücksichtigt und hierauf im Laboratorium der Chlor- und Schwefelsäuregehalt ermittelt, als wesentliche Factoren in der Salzzusammensetzung des Meerwassers.

Die Untersuchung ergab:

Monat und Tag	Luft-Temper. °C.	Wasser-Temp. °C.	Vorherrschender Wind	Dichte	Chlorgehalt (in 1000 Th. Meerwasser)	Schwefelsäuregehalt (in 1000 Th. Meerwasser)
1. August	29	23	Starker Scirocco	1,02585	24,59	2,617
2. „	27	24	„	1,02634	23,72	2,492
3. „	27	23	„	1,02626	24,19	2,545
4. „	25	23	„	1,02704	24,44	2,506
5. „	27	23	Scirocco	1,02769	23,35	2,607
6. „	25	23	„	1,02715	24,71	2,718
7. „	27	22,5	Starker Scirocco	1,03110	24,88	2,556
8. „	26	23	„	1,02679	24,59	2,514
9. „	28	24	Scirocco	1,02694	23,72	2,742
10. „	28	24	Borino	1,02663	24,05	2,584
11. „	28	24	Scirocco	1,02679	22,64	2,666
12. „	29	24	Borino	1,02645	23,87	2,624
13. „	28	24	Maëstro	1,02701	22,76	2,556
14. „	29	24	„	1,02742	23,26	2,616
15. „	28	24	„	1,02594	24,13	2,540
16. „	28	24	„	1,02585	23,08	2,440

Monat und Tag	Luft-Temper. °C.	Wasser-Temp. °C.	Vorherrschender Wind	Dichte	Chlorgehalt (in 1000 Th. Meerwasser)	Schwefelsäuregehalt (in 1000 Th. Meerwasser)
17. August	29	24	Maëstro	1,02684	23,59	2,477
18. „	28	24	„	1,02614	23,14	2,508
19. „	28	24	„	1,02634	23,24	2,532
20. „	29	25	„	1,02697	24,05	2,569

Es ergiebt sich, dass der Concentrationsgehalt der Salze namentlich von den Wellenströmungen bedingt wird. — Bei hohem Wellenschlag des Scirocco vermehren sich Chlor- und Schwefelsäuregehalt, während der kurze Wellenschlag des Borino oder die fast völlige Wellenruhe bei Maëstro geringere Mengen von Chlor- und Schwefelsäure-Gehalt ergeben. — Es bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten, ob diese Variationen von Strömungen aus anderen Localitäten abhängen, oder ob der Salzgehalt des Meeres in verschiedenen Tiefen variire.

---

7) Ueber die Oxydation des Amylalkohols

theilt A. Claus folgendes mit (Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i./Br.).

Reiner bei 132° siedender Amylalkohol war in einen Cylinder gebracht, darunter zunächst eine etwa gleich hohe Schicht Wasser und zuunterst eine etwas höhere Schicht Salpetersäure (von 1,5 spec. Gew.) gegossen. Nachdem das Gemisch etwa 4 Monate lang bei mittlerer Temperatur bedeckt sich selbst überlassen war, hatte sich die obere ölige Schicht vielleicht bis auf ein Viertheil vermindert, der Geruch nach Amylalkohol war verschwunden, dagegen der nach Baldriansäure-Amyläther deutlich wahrzunehmen. Die Masse wurde nun nach Zusatz von mehr Wasser ungefähr zur Hälfte abdestillirt, wobei der Aether mit Wasser, Salpetersäure und etwas (ziemlich wenig) Baldriansäure überging. Der Destillationsrückstand in einer Schaale zur Syrupsconsistenz eingedampft, liess stark salpetersaure Dämpfe, in verhältnissmässig geringem Grade von Baldriansäure begleitet, entweichen. — Aus der Lösung krystallisirte beim Eintrocknen über Schwefelsäure nur Oxalsäure, allerdings mit einer sattgelben Färbung, jedoch offenbar nur durch Spuren einer Substanz gefärbt, an deren Untersuchung nicht zu denken war.

LVIII.

Ueber Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohrs.

Von

G. Rose.

(Nebst einer Steindrucktafel.)

Fortsetzung von Bd. **101**, 217.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Juli 1867.)

Verhalten der Titansäure gegen Borax. Darstellung von Rutil und amorpher Titansäure.

Berzelius beschreibt das Verhalten der Titansäure gegen Borax folgendermassen*):

Von Borax wird die Titansäure auf Platindraht leicht zu einem farblosen Glase aufgelöst, das geflattert milchweiss wird. Durch einen grössern Zusatz wird es von selbst weiss bei der Abkühlung. Wird das Glas im Reductionsfeuer behandelt, so wird es von einem geringen Zusatze erst gelb, und nachher, wenn die Reduction vollständig ist, bekommt das Glas eine dunkle Amethystfarbe, die besonders bei der Abkühlung zum Vorschein kommt. Das Glas ist durchsichtig und nicht ungleich dem, das durch Manganoxyd im Oxydationsfeuer hervorgebracht wird, geht aber etwas mehr ins Blaue. Setzt man noch mehr Titansäure hinzu und wird das Glas auf Kohle mit gutem Reductionsfeuer behandelt, so wird es dunkelgelb und nimmt beim Erkalten eine so dunkelblaue Färbung an, dass es schwarz und undurchsichtig aussieht. Wird es nachher mit Flattern erhitzt, so wird es lichtblau, aber undurchsichtig und emailähnlich. Die Farbe ist mehr oder minder schön blau und in verschiedenen Versuchen von ungleichem Ton. Die Ursache davon ist, dass das Glas sowohl Titansäure als Titanoxyd enthält; das letztere macht das Glas dunkelblau, und die erste, die nicht zu dieser Farbe beiträgt, macht es durch Flattern emaileweiss, und wenn das

*) Anwendung des Löthrohrs etc. 3. Aufl. S. 93.

Weisse mit dem Dunkelblauen gemengt wird, so erhält man ein Hellblau, dessen Grad von Hellblau ganz auf den relativen Quantitäten von Oxyd und Säure in dem Glase beruht, so dass, wenn sehr wenig Säure darin ist, es schwarz, und wenn sich sehr wenig Oxyd darin findet, es weiss von der flatternden Flamme wird.

Diese Beschreibung und Erklärung der Erscheinungen ist noch etwas zu vervollständigen und zum Theil auch zu berichtigen. Schmelzt man Titansäure mit Borax auf der Kohle in der inneren Flamme, so erhält man je nach geringerem oder stärkerem Zusatz ein lichte gelbbraunes, hellblaues bis schwärzlichblaues Glas. Schon in dem blauen Glas scheiden sich beim Erkalten einzelne nadelförmige Krystalle aus, die man unter dem Mikroskop erkennen kann und *Rutil* sind. Sie stossen oft unter schiefen Winkeln aufeinander und gruppiren sich ganz büschelförmig, was man in dem Glase unter dem Mikroskope deutlich sehen kann. Bei stärkerem Zusatz werden sie grösser, die Oberfläche der Kugel wird beim Erkalten von den hervorragenden Krystallen ganz uneben und erscheint weissgefleckt. Löst man das Glas in heisser Chlorwasserstoffsäure auf, so bleiben die Krystalle zurück, und die Auflösung ist klar und farblos. Schmelzt man dagegen das blaue Glas nur ganz kurze Zeit wieder in der äusseren Flamme, so wird es bläulichweiss, und, wie Berzelius angiebt, undurchsichtig und emailähnlich. Kocht man es nun mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man denselben krystallinischen Rückstand, aber eine ganz trübe bläulichweisse milchige Auflösung. Nach einiger Zeit klärt sich diese und die Krystalle bedecken sich mit einem lockern lichte bläulichweissen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus lauter kleinen Kügelchen bestehend erscheint und offenbar *amorphe Titansäure* ist. Schmelzt man das trübe gewordene Glas wieder in der innern Flamme, so wird es wieder durchsichtig und bleibt auch so beim Erkalten, und ebenso erscheint auch die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure über dem Rutilrückstand klar und farblos.

Schmelzt man die Titansäure in der äusseren Flamme an der Spitze der blauen, so erhält man im Allgemeinen die-

selben Erscheinungen. Man erhält ein kleines schwach bräunlich, bei stärkerem Zusatz dunkler gefärbtes Glas, das mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, sich auch zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, und einen Rückstand hinterlässt, der aus nadelförmigen Krystallen besteht, die, wie die bei der Schmelzung in der inneren Flamme erhaltenen, die Form des Rutils haben, aber doch bei weitem nicht so deutlich sind, wie diese. Bringt man das in der Spitze der blauen Flamme erhaltene Glas in die Flammenspitze, so wird es schnell schneeweis und undurchsichtig, was wiederum von der Bildung von amorpher Titansäure herrührt, wie die Behandlung mit heisser Chlorwasserstoffsäure, und die Betrachtung des Rückstandes unter dem Mikroskop lehrt. In der äusseren Flamme an der Spitze der blauen Flamme erhitzt, wird das Glas ebenfalls wieder durchsichtig und bleibt dann auch so beim Erkalten.

Borax löst also in der innern Flamme mit Titansäure geschmolzen, eine verhältnissmässig grosse Menge derselben auf, scheidet aber beim Erkalten einen Theil davon und zwar den, welchen er in der Kälte nicht aufgelöst erhalten kann, wieder in Krystallen ab, die Rutil sind; in der äussern Flamme, bei geringer Hitze wieder umgeschmolzen, scheidet sich nun auch der aufgelöst gebliebene Theil oder nur ein Theil davon als amorphe Masse aus und macht das Glas schnell ganz undurchsichtig. Dadurch unterscheidet sich das Verhalten der Titansäure gegen Borax ganz bestimmt von dem mit Phosphorsalz, hier scheiden sich beim Erkalten stets Krystalle aus, aber das Undurchsichtigwerden des Glases tritt auch nie so plötzlich ein, wie diess beim Boraxglase stets der Fall ist*).

*) Das plötzliche Undurchsichtigwerden einer vor dem Löthrohr in der innern Flamme mit Borax oder in gewissen Fällen auch mit Phosphorsalz geschmolzenen Masse nach einer bestimmten Sättigung, wenn man sie in der äusseren Flamme umschmelzt, oder durch Flattern erhitzt, wie sich Berzelius dieses Ausdrucks bedient, scheint immer von der Ausscheidung einer amorphen Substanz herzurühren. Oft geschieht diess schon beim blossen Erkalten der geschmolzenen Masse, wie z. B. wenn man ein Kupfersalz in der innern Flamme geschmolzen hat. Das Glas ist, wenn man das Kupferoxydul reducirt hat, so lange es heiss ist, ganz wasserhell, wird aber beim Erkalten plötzlich ziegel-

Die Krystalle, welche man erhält, wenn man Titansäure in der inneren Flamme mit Borax schmelzt, können eine relativ bedeutende Grösse annehmen, zumal wenn man eine etwas grosse Boraxkugel mit einer grössern Menge Titansäure längere Zeit in Fluss erhält. Sie sind lange quadratische Prismen, mit abgestumpften Seitenkanten; an den Enden sind sie gewöhnlich verbrochen, selten regelmässig begrenzt, doch sieht man zuweilen eine vierflächige Zuspitzung, öfter noch eine Zuschärfung mit schieflaufender Endkante, indem von den vier Flächen der Zuspitzung nur zwei benachbarte geblieben sind. In Fig. 1 sind einzelne dieser Fälle gezeichnet. Nicht selten sind aber die Krystalle mit ihren Enden regelmässig mit einander verbunden, und bilden dann die knieförmigen Zwillingkrystalle, die den Rutil auszeichnen. Die Krystalle, die zur Zwillingsebene die Fläche des ersten stumpfern Octaëders haben, stossen mit ihren Hauptaxen unter einem Winkel von 114° 25′ zusammen. Bei ihrer Grösse kann man sich durch ein neben die Krystalle gehaltenes Kartenblatt, auf welchem man den Winkel ausgeschnitten, und welchem man eine mit den Krystallen übereinstimmende Lage

roth und undurchsichtig. Hierbei scheidet sich ein Theil Kupferoxydul in fester Form aus; löst man aber nun das Glas in heissem Wasser auf, so erhält man eine trübe Auflösung, aus der sich ein Niederschlag absetzt, der unter dem Mikroskop lauter kleine Kügelchen zeigt, also amorphes Kupferoxydul ist. Mein Bruder erklärte schon früher das plötzliche Undurchsichtigwerden der vor dem Löthrohr mit Flüssen geschmolzenen Körper beim Erkalten durch Abscheidung eines festen Körpers (vergl. Pogg. Ann. von 1847, 72, 556); dieser abgeschiedene Körper wird hierdurch nun noch bestimmter als eine amorphe Masse bezeichnet. Mein Bruder erklärte auf diese Weise auch die rothe Färbung des Gold- und Kupferglases durch Anwärmen des farblosen Glases, doch bleibt in diesem Fall das rothgewordene Glas durchsichtig, und man kann auch mit dem Mikroskop keine ausgeschiedenen festen Theile erkennen. Auf eine gleiche Weise wird auch die sehr verdünnte Goldauflösung, wenn man sie mit einer verdünnten Auflösung von Eisenvitriol versetzt, bläulichweiss, und entfärbt sich erst nach einiger Zeit, wenn das abgeschiedene Gold sich niedergeschlagen hat. Mein Bruder erklärt diess durch die geringe Menge des ausgeschiedenen festen Körpers, doch ist es immer bemerkenswerth, dass man mit dem Mikroskop auch nicht die geringste Spur eines solchen festen Körpers erkennen kann.

gegeben hat, wenn man das Kartenblatt mit dem einem Auge betrachtet, während man mit dem andern einen bestimmten Krystall durch das Mikroskop sieht, überzeugen, dass die Winkel des Kartenblatts und der Krystalle übereinstimmen, und dass die Krystalle also Rutil sind, noch besser zeigt es die wirkliche Messung. An den zweiten Krystall des Zwillings legt sich nach demselben Gesetze ein dritter, an den dritten ein vierter; die einzelnen Krystalle setzen oft jenseits der Zwillingsebene weiter fort und wachsen durcheinander, und so können hier eine grosse Menge Verschiedenheiten vorkommen, von denen ich in den Fig. 2—4 mehrere nach der Natur gezeichnet habe. Fig. 2 stellt eine Verbindung von 2 Individuen vor, von denen das eine nach einiger Zeit mit halber Dicke weiter fortgewachsen ist. Fig. 3 ist eine Verbindung von 3 Individuen, die Axe des dritten ist gegen die des zweiten ebenfalls unter einem Winkel von 114° 25′ geneigt, während sie mit der des ersten einen Winkel von 131° 10′ macht. Fig. 4 ist dieselbe Gruppirung, doch ist hier der erste Krystall jenseits der Zwillingsebene fortgewachsen.

Eine etwas andere, gewissermassen noch vollkommenere Form erhalten die Krystalle, wenn man statt des blossen Borax ein Gemenge von Borax und Phosphorsalz nimmt. Ich habe dazu Borax und Phosphorsalz, jede Substanz erst für sich allein und dann zwei ungefähr gleich grosse Kugeln von Borax und Phosphorsalz zusammengeschmelzt, und nun mit Titansäure in der innern Flamme erhitzt. Die Krystalle, die sich nun bildeten, waren nicht so lang prismatisch, aber regelmässig an den Enden begrenzt, und theils einfache, theils Zwillingskrystalle. In den Fig. 5—13 habe ich auch einzelne dieser Krystalle, aber auch hier immer bestimmt beobachtete Fälle gezeichnet. Fig. 5 und 6 sind einfache Krystalle, sehr regelmässig an den Enden begrenzt, 7 ist ein knieförmiger Zwilling, 8 ein eben solcher, parallel einer Endkante, die der Zwillingsebene parallel ist, verlängert, 9 ebenfalls ein solcher, bei welchem aber das eine Individuum jenseits der Zwillingsebene fortgewachsen ist, 10 und 11 sind knieförmige Zwillingskrystalle, bei deren Individuen von den vier Flächen der Zuspitzung des Endes nur die Hälfte geblieben ist, bei 10 sind

die Flächen gehliehen, die an der der Zwillingsehene parallelen Endkante liegen, bei 11 die, welche an der dieser gegenüherliegenden Kante liegen, Fig. 12 ist ein herzförmiger Zwilling, dessen Individuen mit einer auf der Zwillingsebene senkrechten Fläche verhunden sind, und Fig. 13 ist ein Zwilling mit durcheinander gewachsenen Individuen, die an den Enden wiederum nur mit der Hälfte der Zuspitzungsflächen begrenzt sind. — Ausser diesen grössern Krystallen finden sich immer noch eine Menge kleinere, in diesem Falle wie bei den vorher beschriebenen prismatischen Krystallen.

Verhalten des Eisenoxyds und Eisenoxydoxyduls gegen Borax. Darstellung von krystallisirtem Eisenglanz und Magneteisenerz.

Schmelzt man titanfreies Eisenoxyd, z. B. feingeriebenen Eisenglanz von Elba oder titanfreies Magneteisenerz mit Borax, in der äusseren Flamme und setzt man von dem Eisenerz so viel hinzu, dass das Glas ganz dunkel schwärzlichgrün gefärbt erscheint und beim Erkalten keine glatte und glänzende, sondern eine mehr oder weniger matte krystallinische Oberfläche erhält, löst man dann dasselhe in heisser Salpetersäure auf, so erhält man einen Rückstand von krystallisirtem Eisenoxyd in tafelartigen Krystallen, die in den dünnern Individuen gelblichroth und durchsichtig, gewöhnlich aber schon etwas dicker und dadurch schwarz und undurchsichtig und nur an den Rändern mit rothem Licht schwach durchscheinend sind. Die tafelförmigen Krystalle sind sechsseitig, selten dreiseitig, häufig rhomhisch, wenn bei den sechsseitigen Tafeln zwei gegenüherliegende Randflächen kleiner geworden sind, oder ganz fehlen, oder länglich sechsseitig, wenn zwei gegenüberliegende Seiten grösser geworden sind (Fig. 1—4). Solche langgezogene Sechsecke stossen nicht selten unter Winkeln von 120° aufeinander (Fig. 5), gruppiren sich auch in paralleler Stellung aneinander, gewissermassen nur ein unregelmässig ausgehildetes Individuum bildend (Fig. 6—8). Häufiger noch sind sie auf eine Weise verbunden, die Werner regelmässig baumförmig nannte, und die gewöhnlich nur bei den Mineralien des regulären Systems vorkommt, wie z. B. so

ausgezeichnet beim gediegenen Kupfer*). Sie entsteht hier dadurch, dass nach dem im regulären Krystallisationssystem gewöhnlichen Gesetz verbundene Zwillinge in paralleler Stellung nach drei Richtungen zusammengehäuft sind, welche unter Winkeln von 60 und 120° aufeinander stossen, und den 3 Diagonalen der Hexaëderflächen entsprechen, die in der Zwillingsebene (einer Octaëderfläche) liegen. Bei hexagonalen Krystallen ist diese Art der Gruppirung seltener, doch kommt sie bei dem Schnee vor, wo nur die Form der Individuen nicht näher auszumachen ist. Es ist aber wahrscheinlich, dass die Krystalle auch hier, wie nun auch beim Eisenoxydul, Zwillinge sind, weil nur dadurch Gruppirung in einer Ebene erklärt werden kann. Die Zwillinge würden dann zur Zwillingsebene die Basis des Rhomboëders haben. Die Zwillinge sind nun beim Eisenoxyd in paralleler Stellung nach einer geraden Linie aneinander gruppirt; auf diese Richtung, die gewissermassen den Stamm der baumartigen Zusammenhäufung abgiebt, stossen zu beiden Seiten Reihen von Zwillingen unter Winkeln von 60°. Diese Reihen nehmen aber oft nach kurzer Zeit eine entgegengesetzte Richtung, zuweilen selbst die des Stammes an, und wechseln auf diese Weise vielfach miteinander. Ich habe in der Fig. 9—12 einige dieser Gruppirungen nach der Natur gezeichnet, um eine Vorstellung davon zu geben, doch zeigt sich eine jede verschieden. Zuweilen ist sie in der That ausgezeichnet regelmässig wie in Fig. 9, ganz manchen Bildungen der Schneesterne entsprechend. Diese Gruppen sind oft recht gross und übertreffen an Grösse gewöhnlich bedeutend die einfachen Krystalle; sie sind ferner stets roth und durchsichtig, was ihre Untersuchung sehr erleichtert. Es ist auffallend, dass diese Art der Gruppirung, die sich so häufig bei der Darstellung des Eisenoxyds mittelst der Löthrors bildet, gar nicht bei dem Eisenglanz beobachtet ist, der in der Natur vorkommt, auch wo er so dünn tafelartig ist und roth erscheint, wie bei dem sogenannten Eisenrahm oder den dünnen Täfelchen, die in dem Carnallit oder Steinsalz von Stassfurt, dem Gyps von Lü-

*) Vergl. meine Reise nach dem Ural etc. Bd. 1, S. 401.

neburg oder dem Feldspath und Oligoklas (dem sogenannten Sonnenstein) u. s. w. eingewachsen sind.

Schmelzt man Eisenoxyd oder Eisenoxydoxydul mit Borax in der innern Flamme, so erhält man ein olivengrünes Glas, das bei stärkerem Zusatz schwärzlichgrün, aber heiss zusammengedrückt oder erkaltet und zerschlagen in dünnen Splittern unter dem Mikroskop betrachtet, immer noch olivengrün erscheint. Setzt man so viel hinzu, dass die Oberfläche der Kugel beim Erkalten nicht mehr glatt und glänzend bleibt, sondern mehr oder weniger matt und krystallinisch wird, löst man sie dann in heisser Salpetersäure auf, so erhält man einen Rückstand, der vorzugsweise aus krystallisirtem Eisenoxydoxydul besteht. Er erscheint grösstentheils in ganz schwarzen undurchsichtigen Krystallen, die nur selten so dünn angetroffen werden, dass sie mit olivengrünem Lichte durchscheinend sind. Dieser Umstand erschwert sehr ihre richtige Bestimmung, indem man nun nur aus ihren Umrissen auf ihre Form schliessen kann. Indessen kommen sie fast stets zusammengruppirt vor, und aus der Art, wie diess geschieht, verbunden mit dem, was die Umrisse und die Beobachtung im reflectirten Lichte lehrt, wodurch einzelne Flächen oft beleuchtet erscheinen und ihrer Gestalt nach erkannt werden können, ergiebt sich, dass die Krystalle Octaëder sind, was auch die gewöhnliche Form der in der Natur vorkommenden eingewachsenen Krystalle des Eisenoxydoxyduls ist.

Diese Aneinanderreihungen, die ebenso, wie bei den vor dem Löthrohr dargestellten Eisenoxydkrystallen, bei den in der Natur vorkommenden Krystallen nicht bekannt sind, kommen nach verschiedenen Gesetzen gebildet vor und sind recht merkwürdig. Die Krystalle erscheinen theils als Quadrate, theils als Rhomben von 109° 28′. Die Quadrate sind in paralleler Stellung nach einer oder nach beiden Diagonalen, oder nach einer oder nach zwei Seiten oder zum Theil nach einer Diagonale, zum Theil nach einer Seite aneinander gereiht (vergl. Fig. 1—9). Die Rhomben sind in paralleler Stellung nach der kurzen Diagonale oder nach einer Reihe aneinander gereiht (Fig. 10—16). Die Quadrate sind also Octaëder, die mit einer der 3 rechtwinkligen Axen

(Eckenaxen) vertical stehen (also in der horizontalen Projection als Quadrate erscheinen), und nun in paralleler Stellung theils nach einer der beiden andern rechtwinkligen Axen, oder nach beiden andern, theils nach einer der horizontalen Kanten aneinander gereiht sind. Die Rhomben sind Octaëder, die mit einer Kantenaxe vertical stehen (also in der horizontalen Projection als Rhomben von 109° 28′ erscheinend) und nun in paralleler Stellung nach einer der horizontal liegenden Höhenlinien der Octaëderflächen aneinander gereiht sind*) Die erste Art der Gruppirung kommt, wenn auch nicht bei dem in der Natur vorkommenden Magneteisenerz, doch bei andern Substanzen des regulären Systems, Speiskobalt, Silber, Silberglanz und namentlich bei vielen durch Schmelzung dargestellten Substanzen, wie bei dem künstlichen Eisen, Kupfer, Gold, Nickel u. s. w. vor**). Die Aneinanderreihung nach einer Kante des Octaëders ist dem mittelst des Löthrohrs dargestellten Eisenoxydul eigenthümlich. Reihen so aneinander gruppirter Krystalle liegen oft in paralleler Lage dicht nebeneinander, wie in Fig. 9, was der Gruppirung ein kammförmiges Ansehen giebt nnd sehr häufig vorkommt.

Die zweite Art der Gruppirung ist mir bei keinen andern Krystallen des regulären Systems bekannt. Betrachtet man die Rhomben im reflectirten Lichte, so erscheinen einzelne

---

*) In Fig. 20 nnd 21 sind beide Arten der Gruppirung schematisch dargestellt. In Fig. 20 stehen die Octaëder mit einer Eckenaxe vertical, und sind theils nach einer Linie ab, die einer horizontalen Eckenaxe entspricht, theils nach einer Linie cd, die einer horizontalen Kante entspricht, gereiht; in Fig. 21 stehen die Octaëder mit 2 Kanten vertical, und sind theils nach einer Linie ef, die einer horizontalen Kante entspricht, theils nach einer Linie gh, die einer horizontal liegenden Höhenlinie der vertical stehenden Octaëderflächen entspricht, gereiht. Die diesseits und jenseits der Linie gh gelegenen Octaëder stehen untereinander in Zwillingsstellung.

**) Werner bezeichnet diese Art der Gruppirung der Krystalle mit dem Namen der gestrickten. Dass die Krystalle hier nur nach 2 Eckenaxen gruppirt sind, nnd nicht nach dreien, wie bei den gestrickten Gestalten Werner's stets der Fall ist, kommt wohl nur daher, dass die Gruppirungen bei der Auflösung des Boraxglases, worin sie eingeschlossen waren, zerbrachen, und nur die Aneinanderreihungen nach 2 Richtungen sich erhielten.

günstig gelegene in 2 dreiseitige Flächen getheilt, von denen die beleuchteten stark metallisch glänzen und stahlgrau sind. Die Gruppe Fig. 12 lag einmal so günstig unter dem Mikroskop, dass die abwechselnden Reihen mit grünem Lichte durchscheinend erscheinen. Auch hier kommen kammförmige Gruppirungen vor, indem Reihen von Octaëdern nach einer horizontal liegenden Höhenlinie der Octaëderflächen gruppirt, in paralleler Stellung dicht nebeneinander liegen, wie in Fig. 18. Häufiger noch kommt eine Gruppirung vor, wie sie in Fig. 16 dargestellt ist. Zwei Octaëder liegen bei dieser zweiten Art der Gruppirung mit einer Fläche in paralleler Stellung aneinander, nicht selten finden sie sich aber auch in Zwillingsstellung, wie bei den zwei einzelnen Octaëdern in Fig. 17, und wie diess auch bei den kammförmig gruppirten Reihen Fig. 18 stattfindet. In Fig. 19 sind die Octaëder mit einer auf der Zwillingsebene rechtwinklig stehenden Fläche verbunden.

Bemerkenswerth ist es, dass sich diese zwei ganz verschiedene Arten der Gruppirung bei einer und derselben Schmelzung bilden. Was sonst unter denselben Verhältnissen gebildet wird, pflegt immer gleich zu sein. Ob diess daher kommt, dass die Schmelzungen öfter mehrmals wiederholt wurden, oder aus einer andern Ursache, muss ich dahingestellt sein lassen.

Neben den Krystallen von Eisenoxydoxydul kommen aber zuweilen noch andere von Eisenoxyd vor, die bei ihrer rothen Farbe und Durchscheinenheit einen grellen Abstich neben den schwarzen undurchsichtigen Krystallen des Eisenoxydoxyduls bilden. Ein solches Gemenge kommt auch bei den Krystallen vor, die man bei der Schmelzung in der äussern Flamme erhält, wenn auch hier stets die Eisenoxydkrystalle, wie in der innern Flamme, die Eisenoxydoxydulkrystalle überwiegen. Am reinsten fand ich stets die Krystalle, wenn ich Eisenoxyd mit Borax in der äussern Flamme und Eisenoxydoxydul in der innern Flamme schmolz. Wenn die Eisenoxydkrystalle roth sind, so ist an eine Verwechslung nicht zu denken, wenn sie aber dicker und in Folge dessen schwarz sind, muss man sich vor Verwechslungen hüten, da

die Eisenoxydkrystalle, wenn sie Rhomboëder in Combination mit der Basis sind, eine Form annehmen, die der der Octaëder ganz ähnlich ist. Die schwarzen Eisenoxydkrystalle sind aber bei Hebung des Focus an den Rändern immer etwas röthlich durchscheinend und daran zu erkennen.

Verhalten des Titaneisenerzes gegen Borax und Darstellung von krystallisirtem Titaneisenerz und titanhaltigem Magneteisenerz.

Schmelzt man Titaneisenerz (z. B. vom Ilmengebirge) mit Borax in der innern Flamme, so erhält man bei starkem Zusatz ein dunkelgefärbtes Glas, das unzusammengedrückt blaugrau, zusammengedrückt braun und noch durchsichtig ist, und unter dem Mikroskop betrachtet kleine schwarze sternförmige Krystalle eingeschlossen enthält. Bei noch grösserm Zusatz wird das Glas auch zusammengedrückt ganz undurchsichtig und blau; die Oberfläche bleibt beim Erkalten noch glänzend, wird aber körnig. In Salpetersäure aufgelöst, bleibt ein Rückstand von Krystallen von Titaneisenerz, welche die Form von regulären sechsseitigen Tafeln haben, die aber fast stets in die Länge gezogen, und zu dreien Zwillingsartig durchwachsen sind, so dass immer je zwei eine Seitenfläche der Tafeln in gleicher, die benachbarte in entgegengesetzter Richtung haben, eine Zwillingsverwachsung, die bei dem natürlichen Titaneisenerz noch nicht bekannt ist, aber bei dem Eisenglanze vorkommt, wenngleich auch hier nicht bei den Krystallen, die durch Vorherrschen der Basis tafelförmig geworden sind, sondern bei denen, wo die Rhomboëderflächen vorherrschen, wie bei den Krystallen von Altenberg in Sachsen. Die Durchwachsung geschieht mehr oder weniger regelmässig, ich habe von der grossen Menge von Verschiedenheiten in den Fig. 1—4 einzelne Fälle, die ich beobachtet habe, gezeichnet. In Fig. 1 ist die Verwachsung sehr regelmässig; in Fig. 2 sind nur zwei Krystalle durcheinandergewachsen. Nicht selten kommen diese Zwillingskrystalle mit andern Zwillingskrystallen nach einem neuen Gesetze verbunden vor, das in den Fig. 5, 6, 7 dargestellt ist, wonach immer eine sechsseitige Tafel der einen Gruppe mit

einer ihrer Seiten rechtwinklig auf einer Seite einer sechsseitigen Tafel der andern Gruppe steht. Ich habe die Gruppirung zu oft beobachtet, um sie für zufällig halten zu können.

Ausser diesen hexagonal gebildeten Krystallen kommen aber auch andere reguläre vor, die die Form des Magneteisenerzes haben, und also wohl titanhaltiges Magneteisenerz sind. Sie kommen aber auch hier, wie bei der Schmelzung des Eisenoxyds mit Borax stets zusammengruppirt vor, zwar besonders nach den Eckenaxen des Octaëders, und wie in den Fig. 1—3 dargestellt ist, doch auch nach einer Höhenlinie einer Octaëderfläche. Welchem Umstande es zuzuschreiben ist, dass sich diese Krystalle bilden, kann ich nicht angeben, sie kommen bei manchen Schmelzungen gar nicht vor, und sind immer gegen die Krystalle, die die Form des Eisenoxyds haben, in untergeordneter Menge vorhanden. Man sollte eigentlich erwarten, dass sie sich allein bilden müssten.

Unter diesen Krystallen finden sich in der Regel noch durchsichtige wasserhelle Rutilkrystalle; sie sind meistentheils nur klein und in geringer Menge vorhanden, und sitzen dann auf den andern schwarzen undurchsichtigen Krystallen; doch habe ich auch Schmelzungen gemacht, wo die kleinen nadelförmigen Rutilkrystalle sich fast nur allein fanden; in andern Fällen erschienen aber auch die Rutilkrystalle lang prismatisch und auch knieförmig verbunden, und neben diesen mehrere einzelne schwarze hexagonale sehr regelmässig gebildete Drillingskrystalle. Auch hier kann ich nicht die Ursache angeben, weshalb sich die Rutilkrystalle vorzugsweise oder in geringerer Menge bilden. Eine mehrmals wiederholte Schmelzung scheint nicht die Form der sich bildenden Krystalle zu ändern. Ich habe wenigstens einmal das mit Titaneisenerz in der innern Flamme geschmolzene Boraxglas zerschlagen, die eine Hälfte in Salpetersäure aufgelöst und die andere Hälfte fünfmal wieder geschmolzen und dann erst aufgelöst, in dem Rückstande der ersten sowie der zweiten Auflösung aber dieselben hexagonalen Drillingskrystalle erhalten, die man überhaupt am gewöhnlichsten erhält.

Verschieden von den beschriebenen sind die Formen, die man beim Schmelzen des Titaneisens in der äussern Flamme

an der Spitze der blauen erhält. Die Krystalle, die beim Auflösen des dunkeln schwarzen Glases zurückbleiben, haben die Form von langgezogenen rhomboidischen Tafeln, und eine mehr oder weniger dunkle olivengrüne Farbe. Sie ähneln manchmal gewissen Formen des Rutils, doch habe ich nie die knieförmigen Durchwachsungen gesehen, wohl aber Durchwachsungen von 3 oder 4 Krystallen. Auch kommen regelmässig baumförmige Gruppirungen vor, die auch beim Rutil nicht bekannt sind, und mit den Formen des Eisenglanzes übereinstimmen, mit denen aber sonst die Form der einfachen Krystalle keine Aehnlichkeit hat. Die Krystalle müssen noch weiter untersucht werden.

Darstellung des Rutils durch Schmelzung der Titansäure und des Titaneisenerzes mit Phosphorsalz.

Die Producte der Schmelzung der Titansäure mit Borax unterscheiden, sich nach dem Angegebenen von der mit Phosphorsalz auf das bestimmteste dadurch, dass man im erstern Falle Krystalle von Titansäure in der Form des Rutils, im letztern Falle in der Form des Anatas erhält. Indessen hat Ebelmen durch Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz im Platintiegel und im Feuer des Porzellanofens ebenfalls Krystalle von Rutil erhalten*); die Schmelzung der Titansäure mit Borax vor dem Löthrohr bewirkt also dasselbe wie die Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz im Feuer des Porzellanofens, und da man in diesem eine viel grössere Hitze erhalten kann, wie vor dem Löthrohr, so könnte man schliessen, dass bei der Schmelzung mit Borax eine grössere Hitze entsteht, als bei der Schmelzung mit Phosphorsalz. Da nun mein Bruder früher gezeigt hat, dass für die Bildung der Titansäure in den verschiedenen Formen die Dauer der Hitze von Wichtigkeit ist**), und in manchen Fällen eine geringere Hitze in längerer Zeit dasselbe bewirken kann, wie grössere Hitze in kürzerer Zeit***), so war zu untersuchen, ob man nicht

*) Vergl. meine frühere Abhandlung S. 145; dies. Journ.

) Vergl. Pogg. Ann. von 1844, **61, 525.

***) Dass diess bei der Titansäure nicht in allen Fällen statt findet, zeigt der oben (dies. Journ. **101**, 218) angeführte Versuch.

auch durch Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr Krystalle von Rutil erhalten könnte, wenn man das Phosphorsalz längere Zeit schmelzte. Es wurde daher Phosphorsalz mit einem starken Zusatz von Titansäure in der innern Flamme, in welcher die stärkste Hitze hervorgebracht werden kann, längere Zeit und mehrmals hintereinander geschmolzen; die Kugel war dunkelviolblau, hatte eine glänzende Oberfläche und beim Erkalten traten kleine weisse Krystalle aus derselben hervor, die sie uneben machten. In verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure blieb ein Rückstand von Anataskrystallen, die aber zum grossen Theil undurchsichtig waren und unter dem Mikroskop schwarz erschienen, die kleineren fast sämmtlich, die grösseren waren nur im Innern schwarz und äusserlich noch wasserhell, sie enthielten einen innern schwarzen scharf begrenzten Krystall, der von einem wasserhellen in paralleler Stellung umgeben war. In andern Versuchen waren die Anataskrystalle fast sämmtlich unter dem Mikroskop schwarz geworden, wenige hatten noch ihre quadratische Form erhalten, die meisten waren in ein schwarzes unregelmässig begränztes Haufwerk von körnigen Krystallen verwandelt.

Noch deutlicher waren die Erscheinungen, wenn Titaneisenerz (Ilmenit) in der innern Flamme mit Phosphorsalz mehrere Male längere Zeit geschmolzen wurde. Der zuerst ausgeschiedene Anatas wurde dadurch in kleine körnige schwarze unregelmässig begrenzte Massen verwandelt, die aber mit lauter kleinen prismatischen durchsichtigen Krystallen, die zum Theil deutlich die Form des Rutils erkennen liessen, besetzt waren. Die kleinen prismatischen Krystalle erscheinen dann auch einzeln zwischen den schwarzen Massen, sie nehmen hier schon eine ganz merkliche Grösse an, ganz von dem Ansehen der in dem Borax gebildeten Krystalle, sind auch knieförmig verbunden und haben so alle Eigenschaften des Rutils*) Undeutlicher sieht man auch diese Rutilkry-

*) Hiernach ist das in der Anmerkung S. 138 l. c. Gesagte zu berichtigen. Es geht daraus hervor, dass das Undurchsichtig- und Schwarzwerden der Anataskrystalle nicht durch das Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, sondern durch eine anhaltende höhere Temperatur entsteht,

stalle bei dem Schmelzen der reinen Titansäure mit Phosphorsäure.

Es ergiebt sich also hieraus, dass unter Umständen auch vor dem Löthrohr durch Schmelzung der Titansäure mit Phosphorsäure Rutil dargestellt werden kann. In der äusseren Flamme habe ich diese Umänderung nicht hervorbringen können, die Hitze scheint hier dazu doch nicht gross genug zu sein.

IXL.

Fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über Niobium und Ilmenium.

Von

R. Hermann.

Marignac sagt in dies. Journ. **101**, 464:

1) Dass nach seinen Versuchen die rohe Säure des Aeschynits ein spec. Gew. von 4,265 gehabt habe und dass sie beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Lösung gegeben hätte.

2) Dass er bei ähnlichen Versuchen mit anderen Proben niemals eine Reaction erhalten habe, welche ich als charakteristisch für das Ilmenium angegeben hätte, nämlich eine *braune* Färbung der Flüssigkeit.

3) Dass die von mir beschriebenen Fluorsalze des Ilmeniums Gemenge wären von Fluorsalzen des Titans und Niobiums.

Hierzu habe ich folgendes zu bemerken:

Ad 1. Wenn Marignac fand, dass die rohe Säure des Aeschynits ein spec. Gew. von 4,265 hatte und dass sie beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Lösung gab, so kann dicss nicht als eine *Widerlegung*, sondern als eine *Bestätigung* meiner Angaben betrachtet werden; denn ich hatte gefunden, dass die rohe Säure des Aeschynits ein spec. Gew.

---

und nicht darin besteht, dass der Anatas sich in amorphe Titansäure, sondern in Rutil umändert.

hatte, welches bei verschiedenen Proben zwischen den Zahlen 3,95 und 4,20 schwankte. Eine Säure mit dem spec. Gew. von 4,10 enthielt noch 13 p.C. niobige Säure und gab desshalb beim Erhitzen mit Salzsäure und Zinn eine blaue Lösung. Da nun das spec. Gew. der Titansäure 4,2—4,3 beträgt, so kann eine Beimengung von Titansäure das spec. Gew. einer Aeschynit-Säure von 4,265 nicht wesentlich ändern. Marignac hat also ebenso wie ich gefunden, dass das spec. Gew. der Säure des Aeschynits viel niedriger ist, als das der reinen niobigen Säure, welches nach einer neuen Bestimmung mit ganz reiner aus Fluorid abgeschiedenen Säure 4,857 betrug. Eine Aeschynit-Säure mit dem spec. Gew. von 4,265 wird noch gegen 30 p.C. niobige Säure enthalten, deren höheres spec. Gew. abgezogen werden muss und so folgt auch aus Marignac's Versuchen, dass die ilmenige Ilmensäure (Ïl) ein spec. Gew. haben wird, welches in der Nähe der Zahl 4,0 liegen muss, also der Zahl sehr nahe kommt, die ich für ilmenige Ilmensäure, die aus Kalium-Ilmenfluorid dargestellt worden war, gefunden hatte, nämlich 3,96.

Aber warum ist Marignac bei der Untersuchung der Säure des Aeschynits auf halbem Wege stehen geblieben uud wesshalb hat er nicht versucht, die von mir untersuchten Ilmenfluoride ebenfalls darzustellen? Marignac würde dabei zu richtigeren Ansichten gekommen sein.

Ad 2. Wenn Marignac beim Kochen von Säuren, die offenbar Ilmenium enthielten mit Salzsäure und Zinn, *niemals braune* Lösungen erhielt, so beweist diess, dass er dabei *schwache* Salzsäure anwandte, während diese Versuche Anwendung von starker Salzsäure erfordern. Um in dieser Hinsicht weiteren Irrthümern vorzubeugen, werde ich das Verfahren, welches ich anwendé, nochmals genau angeben.

4 Gran der Säuren schmelze man mit Kalihydrat, löse in Wasser, fälle mit Salzsäure und Ammoniak, sammle das Hydrat auf einem Filter und lasse abtropfen. Das noch nasse Hydrat bringe man in einen kleinen Glaskolben, füge $^1/_2$ Unze Salzsäure von 1,19 spec. Gew. hinzu und schüttele gut durcheinander. Dabei bildet sich eine trübe Flüssigkeit, weil die Chloride nur sehr wenig von concentrirter kalter Salzsäure

gelöst werden. Jetzt setze man zu diesem Gemenge 10 Gran Zinnfolie und erwärme so lange, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist, was sehr schnell erfolgt und kaum einige Minuten erfordert. Zuletzt giesse man in den Kolben eine Unze Wasser und filtrire.

Hierbei zeigen sich folgende Erscheinungen:

Bei Anwendung der Säuren des Ilmeniums nimmt das ungelöste Chlorid durch Einwirkung des Zinns eine *braune* Farbe an. Nach Zusatz von Wasser entsteht eine klare *dunkelbraune* Lösung, die auch braun gefärbt durchs Filter geht und beim Aussetzen an die Luft nach und nach heller wird.

Bei Anwendung von *reiner* niobiger Säure nimmt das ungelöste Chlorid durch Einwirkung des Zinns eine dunkelblaue Farbe an. Nach Zusatz von Wasser entsteht eine dunkelblaue Lösung, die auch so gefärbt durchs Filter geht. Beim Aussetzen an die Luft wird die Farbe dieser Lösung nach und nach heller. Dabei findet folgender Farbenwechsel statt: die Flüssigkeit wird aus dunkelblau hellblau und zuletzt farblos.

Hat man dagegen Gemenge von Säuren des Ilmeniums und Niobiums unter Händen, so färben sich die ungelösten Chloride unter Einwirkung des Zinns blau und nach Zusatz von Wasser erhält man eine blaue Lösung, die aber sich an der Luft rasch verändert und durch grün in braun übergeht.

Auf diese Weise lässt sich leicht erkennen, ob man reine Säuren des Niobiums und Ilmeniums oder Gemenge dieser Säuren vor sich hat. Ich habe bei diesen Versuchen gefunden, dass die Mineralien, aus denen man reine niobige Säure darstellen kann, in der Natur nur selten vorkommen und das bisher kein Chemiker *reine* Niobsäure unter Händen hatte. Eine solche Säure ist ausser ihrem charakteristischen Verhalten gegen Salzsäure und Zinn auch noch dadurch ausgezeichnet, dass sie vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz in der innern Flamme geschmolzen ein rein blaues Glas giebt, während Säuren, welchen Ilmenium beigemengt ist, braune Gläser geben.

Ad 3. Marignac ist der Ansicht, dass meine Ilmen-

fluoride nichts weiter wären als Gemenge von Titan- und Niobfluorid!

Diess würde voraussetzen, dass ich nicht im Stande wäre in einem solchen Gemenge Titansäure nachzuweisen. Ich halte es desshalb für überflüssig, diesen Satz zu discutiren.

Dagegen macht Marignac einige andere Bemerkungen von praktischer Bedeutung, gegen die ich mich zu vertheidigen habe. Er sagt nämlich:

a) dass meine Bestimmung des Wasser-Gehalts der Ilmenfluoride ungenau sei, weil sie beim Erhitzen ausser Wasser auch Flusssäure verlören;

b) dass meine Analysen der Ilmenfluoride schlecht mit meinen Formeln übereinstimmen.

Ad a. Es ist mir sehr wohl bekannt, dass die von mir untersuchten Fluoride beim Erhitzen ausser Wasser auch noch eine geringe Menge Flusssäure verlieren. Aber diese Menge ist sehr gering und beträgt in den meisten Fällen weniger als $^1/_2$ p.C., selten und nur bei zu raschem Erhitzen 1 p.C. Wenn es sich darum handelt, höchst genaue Bestimmungen auszuführen, so darf dieser Umstand nicht unberücksichtigt bleiben und dann muss man die Fluoride zur Bestimmung des Wassergehalts mit Bleioxyd oder Magnesia erhitzen, wobei blos Wasser entweicht und das Fluor gebunden bleibt.

Bei meinen Versuchen handelte es sich aber nicht darum, das Atomgewicht des Ilmeniums zu bestimmen, da mir dasselbe bereits bekannt war. Ich hatte nur die Proportionen zwischen Fluorkalium und Fluorilmenium auszumitteln und dabei kam es auf eine Differenz von $^1/_2$ p.C. im Wasser- und Fluorgehalte nicht an. Zudem hatte ich mein Material zu schonen, da es nicht leicht ist, sich grössere Mengen von Aeschynit zu verschaffen. Ich hielt es daher für ganz überflüssig, wegen einer geringen Differenz zwischen Versuch und Rechnung doppelte Mengen von Ilmenfluorid zu opfern.

Ad b. Dass meine Analysen der Ilmenfluoride schlecht mit den von mir aufgestellten Formeln übereinstimmen, kann ich, ausser der erwähnten Differenz, nur in Betreff des Salzes No. 1 zugeben, für welches ich die Formel

$$2KFl + Il_2Fl_3 + 2\dot{H}$$

aufstellte. Diese Formel ist nicht richtig und muss

$$KFl + IlFl_2 + \dot{H}$$

geschrieben werden. Nach letzterer Formel berechnet, bestand das Salz aus:

		Ber.	Gef.
1Il	654,7	33,45	33,17
1K	488,8	24,97	24,76
3Fl	701,4	35,83	34,93
1Ḣ	112,5	5,75	7,14
	1957,4	100,00	100,00

Hier zeigt sich die Differenz im Fluor- und Wassergehalt durch Entweichen von Flusssäure beim Erhitzen sehr deutlich. Dabei entwich 0,90 p.C. Fluor, welches der gefundenen Fluormenge hinzugerechnet und vom Wassergehalt abgezogen werden muss und dann erhält man 35,83 p.C. Fluor und 6,24 p.C. Wasser.

Ein ganz gleiches Ilmenfluorid habe ich kürzlich auch aus der Säure des Samarskits dargestellt.

100 Theile dieses Fluorids gaben:

Ilmensäure 44,00 mit 33,71 Ilmenium;
Schwefelsaures Kali 53,81 mit 24,16 Kalium;
Verlust durch Erhitzen 6,48.

Das Kalium-Ilmenfluorid aus Samarskit bestand demnach aus:

Ilmenium . .	33,71
Kalium . . .	24,16
Fluor	35,65
Wasser . . .	6,48
	100,00

Bei diesem Salze betrug der Verlust von Flusssäure durch Erhitzen nur 0,18 p.C.

Die aus diesem Salze abgeschiedene ilmenige Ilmensäure (Ïl) hatte ein spec. Gew. von 3,95. Sie gab beim Erhitzen mit Salzsäure und Zinn keine Spur einer blauen Färbung, sondern eine rein braune Lösung. Mit Phosphorsalz bildete sie ein braunes Glas.

Alle meine anderen Analysen der Kalium-Ilmenfluoride stimmen so genau mit den aufgestellten Formeln überein, als man diess *billiger Weise* verlangen kann.

Diese Formeln sind übrigens einer verschiedenen Deutung fähig, da man sie auch wie folgt schreiben kann.

No. 2. $3(KFl + IlFl_2 + \dot{H}) + (KFl + IlFl_3 + \dot{H})$.

No. 3. $3(KFl + IlFl_2 + \dot{H}) + (2KFl + IlFl_3 + 2\dot{H})$.

No. 4. $(3KFl + 2IlFl_3 + 2HFl)$.

Diese Formeln geben:

No. 2.

		Ber.	Gef.
4Il	2618,8	32,47	31,72
4K	1955,2	24,24	23,96
13Fl	3039,4	37,71	37,82
4Ḣ	450,0	5,58	6,51
	8063,4	100,00	100,00

No. 3.

		Ber.	Gef.
4Il	2618,8	29,43	29,55
5K	2444,0	27,46	26,97
14Fl	3273,2	36,79	36,73
5Ḣ	562,5	6,32	6,75
	8898,5	100,00	100,00

No. 4.

		Ber.	Gef.
2Il	1309,4	24,37	24,96
3K	1466,4	27,29	28,34
9Fl	2104,2	39,18	38,55
2HFl	492,6	9,16	8,15
	5372,6	100,00	100,00

Da also das Salz No. 1 nicht Il_2Fl_3 sondern $IlFl_2$ enthält, so wird auch seine Beziehung zum Titanfluorid sehr einfach. Die Formeln beider Verbindungen sind dann ganz gleich, nämlich:

$$KFl + IlFl_2 + \dot{H} \text{ und}$$
$$KFl + TiFl_2 + \dot{H}.$$

Diese Gleichheit der Zusammensetzung erklärt auch ganz einfach die Gleichheit der Form beider Verbindungen und die Möglichkeit ihres Zusammenkrystallisirens. Das von mir beobachtete Doppelsalz beider Verbindungen erhält nun die Formel: $2(KFl + TiFl_2 + \dot{H}) + (KFl + IlFl_2 + \dot{H})$.

Auch die Zusammensetzung des Aeschynits wird jetzt

einfacher, da man die Mischung dieses Minerals durch die Formel:

$$8\dot{R}(\ddot{T}i, \ddot{I}l, \ddot{N}b) + \dot{R}_2\ddot{I}l$$

ausdrücken kann. Die Zusammensetzung des Aeschynits ist dann:

		Sauerstoff		Gef.	Angenommen
Ilmensäure (Ïl)	7,80	2,45		3,1	3
Ilmenige Ilmensäure (Ïl) .	21,20	4,96			
Niobige Niobsäure (Ñb) .	3,30	0,76	11,69	14,81	16
Titansäure (Ti)	15,05	5,97			
Thorerde	22,91	2,77			
(Ċe, La, Di)	15,96	2,32			
Yttererde	5,30	1,05	7,89	10	10
Eisenoxydul	6,00	1,33			
Kalk	1,50	0,42			
Glühverlust	1,70				
	100,72				

P. S. Der Streit über die Existenz des Ilmeniums klärt sich nach meinen neuesten Versuchen ganz einfach dadurch auf, dass die von Marignac untersuchte Säure grösstentheils aus ilmeniger Säure bestand, wie aus ihrem geringen spec. Gew. hervorgeht, während *reine* niobige Säure ein ganz anderes zusammengesetztes Kalium-Niobfluorid erzeugt, als Marignac angiebt.

LX.

Ueber Rewdanskit, ein neues Nickelerz, so wie über Darstellung von Nickel aus diesem Minerale.

Von

R. Hermann.

Vor einigen Jahren wurde auf dem Gebiete der Hütte von Rewdansk am Ural ein grosses Lager eines nickelhaltigen Minerals entdeckt, dessen mineralogischer Charakter bisher aber noch nicht bestimmt worden ist. Auch hat man bereits versucht, aus diesem Minerale metallisches Nickel darzustellen, das aber sehr unrein war und sich zur Argentan-Bereitung untauglich zeigte.

Kürzlich schickte mir Herr Obristlieutenant v. Wagner, Verwalter der Hütte von Rewdansk, Proben jenes Nickelerzes und des daraus geschmolzenen Nickels zu näherer Untersuchung. Dabei bemerkte Herr v. Wagner, dass der Herr Bergprobirer Daniloff in jenem Minerale 15—30 p.C. Nickel gefunden hätte. Auch wünschte derselbe, dass ich ein Verfahren angeben möchte, um aus jenem Erze reines Nickel darzustellen.

Da der Gegenstand von allgemeinerem Interesse ist, so werde ich hiermit, sowohl meine Analysen, als auch das Verfahren mittheilen, das ich zur Darstellung von reinem Nickel vorgeschlagen habe.

1) Untersuchung des Nickelerzes von Rewdansk.

Das Mineral hat ein erdiges Ansehen. Es bildet undeutlich geschichtete Stücke, die bei geringem Druck zu einem erdigen Pulver zerfallen. Die Stücke kleben schwach an der Zunge und fühlen sich mager an. Farbe schmutzig graugrün. Spec. Gew. des ausgekochten Pulvers 2,77.

Das Mineral wird von Schwefelsäure leicht zersetzt, wobei sich die Kieselsäure pulverförmig abscheidet. In der Lösung fanden sich als Hauptbestandtheile die Oxyde von Eisen und Nickel, so wie geringe Mengen von Thonerde und Spuren von Mangan und Wismuth.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff		Gef.	Angenommen
Sand	13,00	—		—	—
Kieselsäure	32,10	16,68		3,96	4
Thonerde	3,25	1,51			
Eisenoxydul	12,15	2,69			
Nickeloxyd	18,33	3,90	12,62	3	3
Talkerde	11,50	4,52			
Wasser	9,50	8,44		2	2
Manganoxydul, Wismuthoxyd	Spuren				
	99,83				

Das Nickelerz von Rewdansk ist daher ein nach der Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$ zusammengesetztes Nickelsilicat, in dem ein grosser Theil des Nickels durch Eisenoxydul und Talk-

erde vertreten wird. Durch die Proportion seiner Bestandtheile unterscheidet es sich von den 3 anderen bisher bekannten Nickelsilicaten, wesshalb ich es als ein neues Mineral betrachte, welches ich nach seinem Fundort *Rewdanskit* benannt habe. Die anderen Nickelsilicate sind:

1) Klaproth's Chrysopraserde oder Pimelith mit der Formel:

$$\dot{R}\ddot{S}i_2 + 7\dot{H}.$$

2) Genth's Kieselnickel von Texas mit der Formel:

$$\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 4\dot{H}.$$

3) Glocker's Alizit von Frankenstein mit der Formel:

$$\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + \dot{H}.$$

Ein viertes Mineral, welches von Baer untersucht wurde und welches man bisher zu den Nickelsilicaten rechnete, gehört gar nicht hierher, da es ein Talk-Thonsilicat ist, in dem nur 2,78 p.C. Nickeloxyd vorkommen, welche Talkerde ersetzen. Dieses von Baer untersuchte Mineral gehört in die Gruppe von Naumann's Geolithen und müsste einen besonderen Namen erhalten.

2) Zusammensetzung des aus dem Rewdanskit geschmolzenen Metalls.

Dieses Metall hatte auf seiner Oberfläche starken Glanz und eine Farbe, die in der Mitte stand, zwischen zinnweiss und stahlgrau. Die Bruchflächen waren feinkörnig und eisenschwarz. Unter dem Hammer glätteten sie sich und wurden glänzend. Das Metall wurde vom Magnet stark angezogen und war weicher als Schmiedeeisen aber härter als Kupfer. Spec. Gew. 7,63.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Kohle Ungelöstes Silicium	} .	5,19
Wismuth	. .	4,38
Nickel	. . .	38,12
Eisen	. . .	52,31
		100,00

3) Darstellung von reinem Nickel aus Rewdanskit.

Da der Rewdanskit leicht durch Schwefelsäure zersetzt wird, so dürfte folgendes Verfahren am leichtesten zum Ziele führen. Man vermische das feine Pulver von 1 Theil des Minerals mit 1 Theil Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt wurde und erhitze das Gemisch in Gefässen von hartem Steingut bis zum anfangenden Verdampfen der Schwefelsäure. Sollte das Mineral dabei noch nicht ganz zersetzt sein, so setze man wieder etwas Wasser zur Masse und fahre mit dem Erhitzen fort, bis das Mineral vollständig zersetzt ist. Ist diess erreicht, so bringe man die Masse durch Zusatz von Wasser auf ihr ursprüngliches Volumen und vermische sie, so lange sie noch heiss ist, mit so viel eines Gemenges von gleichen Theilen Kochsalz und Salpeter, als erforderlich ist, um das Eisenoxydul in Oxyd umzuwandeln. Ist diess erreicht, so verdünne man die Masse mit sehr viel Wasser und setze ihr unter häufigem Umrühren Kreide im Ueberschuss zu. Dabei scheidet sich alles Eisen als Oxyd ab, während das Nickel in Lösung bleibt. Diese Operation muss aber mit grosser Sorgfalt vorgenommen werden, da von ihr die Reinheit des Nickels abhängt. Man muss daher die Flüssigkeit so lange mit der überschüssigen Kreide in Berührung lassen, bis eine abfiltrirte Probe mit Blutlaugensalz *keinen blauen*, sondern einen rein apfelgrünen Niederschlag erzeugt. Ist diess erreicht, so decantire man die Flüssigkeit von dem Ungelösten, wasche letzteres aus und fälle das Nickel durch eine Lösung von Schwefelnatrium als Schwefelnickel. Dieses lässt sich dann durch Rösten in Nickeloxyd und dieses durch Schmelzen mit einem passenden Flusse in metallisches Nickel umwandeln.

LXI.

Ueber den Glaukodot von Hakansbö in Schweden.

Von

Prof. Dr. F. v. Kobell.

Ich habe kürzlich den Glaukodot von Hakansbö untersucht, welcher sich in der Krystallisation von dem Glaukodot Breithaupt's nur dadurch unterscheidet, dass die Spaltbarkeit nach der basischen Fläche bei diesem als besonders deutlich angegeben wird, während sie bei jenem wenig deutlich ist. Die Krystallisation ist bekanntlich die des Arsenopyrits und konnte ich an den Krystallen von Hakansbö ein neues Doma $2\breve{P}\infty$ beobachten. Meine Analyse war bereits vollendet, als eine Abhandlung von Tschermak über dasselbe Mineral erschien, worin auch eine Analyse von E. Ludwig mitgetheilt wird. Der Inhalt dieser Abhandlung könnte gegenwärtige Publication als überflüssig erscheinen lassen, denn ich fand wesentlich ihre Angaben nur bestätigt, gleichwohl hat die Uebereinstimmung zweier unabhängig geführten Untersuchungen immer einigen Werth und namentlich in Bezug auf die chemische Analyse, welche nicht so leicht zu revidiren ist, als die krystallographischen Verhältnisse. Ich stelle daher hier die beiden Analysen 1) von Ludwig und 2) von mir zusammen.

	1.	2.		
Schwefel . .	19,80	19,85	1,24	S
Arsenik . . .	44,03	44,30	0,59	As
Eisen	19,34	19,07	0,681	Fe
Kobalt . . .	16,06	15,00	0,508	Co
Nickel . . .	—	0,80	0,027	Ni
Kieselerde . .	—	0,98		
	99,23	100,00		

Die Formel ist $4\begin{matrix}Co\\Ni\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}S_2\\As_1\end{matrix}+5Fe\Big\{\begin{matrix}S_2\\As_2\end{matrix}$

Die Differenz betrifft nur ein geringer von mir gefundener Nickelgehalt. Ich habe darauf ein besonderes Augenmerk gerichtet, weil es seltsam ist, dass die bisherigen Analysen kobalthaltiger Arsenopyrite, eine einzige von Ph. Krö-

ber ausgenommen, kein Nickel angeben, wie auch keines in dem analog zusammengesetzten Kobaltin, während im Smaltin fast immer eine Vertretung des Kobalt durch Nickel vorkommt. Ich trennte die beiden Metalle durch salpetrigsaures Kali. Das erhaltene Nickeloxyd löste sich in Salpetersäure mit grüner Farbe und gab mit Ammoniak im Ueberschuss die himmelblaue Lösung. Die Kieselerde fand sich, als das mit Wasserstoff reducirte Kobalt in Salpetersäure gelöst wurde.

Vor dem Löthrohr auf Kohle entwickelt das Mineral anfangs starken Arsenikrauch, ohne zu schmelzen, nach längerem Erhitzen aber schmilzt es ganz leicht zu einer stahlgrauen magnetischen Perle, welche beim ersten Zusammenschmelzen mit Borax ein grünlichblaues, bei längerem Behandeln im Reductionsfeuer ein schön kobaltblaues Glas giebt. — Dieser Glaukodot ist wie der Arsenopyrit ein guter elektrischer Leiter und überläuft, mit der Zinkkluppe in Kupfervitriol getaucht, sogleich mit glänzendem metallischen Kupfer.

Als Pulver mit Eisenpulver gemengt entwickelte er mit Salzsäure reichlich Schwefelwasserstoff.

Mit Salpetersäure erhält man, unter Ausscheidung von Schwefel, eine schön rothe Lösung.

Der erwähnte von Kröber analysirte nickelhaltige Arsenopyrit stammt von La Paz und Yungas in Bolivia und enthält 35 Procent Eisen, 4,74 Nickel und nur eine Spur von Kobalt. Das spec. Gew. 4,7 ist auffallend gering.

Der Glaukodot von Hakansbö hat nach Tschermak 5,973, nach meiner Wägung 5,96. —

Ich stimme der Ansicht Tschermak's bei, das Mineral von Hakansbö zum Glaukodot zu stellen und die weniger Kobalt enthaltenden Verbindungen dieser Art *Danait* zu benennen. Wo bei diesen das Kobaltblau mit Borax nicht mehr sicher wahrzunehmen, da kann man sich vom Kobaltgehalt überzeugen, wenn man eine feingeriebene Probe von 1 Grm. in Salpetersäure löst und die stark verdünnte Lösung mit chemisch bereitetem kohlensauren Kalk fällt. Man filtrirt den Niederschlag des arseniksauren Eisenoxyds und versetzt

das Filtrat mit Schwefelammonium; erhält man kein oder ein blass gelblich aussehendes Präcipitat, so ist kein Kobalt vorhanden, ist aber die Trübung oder der Niederschlag graulich oder schwarz, so säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an und lässt sie durch ein Filtrum laufen. Ohne weiteres Auswaschen trocknet und verbrennt man dieses Filtrum und schmilzt den Rückstand im Platindraht mit Borax zusammen. Man kann so die kleinsten Mengen von Kobalt in den Arsenik und Eisen enthaltenden Erzen nachweisen.

LXII.

Ueber die Schwefelung und Entschwefelung (Regeneration) der zur Reinigung des Leuchtgases gebrauchten Masse.

Von

Henning,

Conducteur bei der Gasanstalt in Dresden.

Die in dem Juliheft des Gas-Journals, sowie im Augustheft des Dingler'schen Journals Seite 315 mitgetheilten Arbeiten über die Entschweflung (Regeneration) der Reinigungsmasse für Leuchtgas (Laming'sche Masse oder Eisenstein) gaben mir Veranlassung, die auf dem hiesigen Werke und dem Werkslaboratorium im Winter 1866 von dem damaligen technischen Dirigenten der Gaswerke, Herrn Oberingenieur Meissner und mir gemachten Arbeiten einem weiteren Leserkreise zu unterbreiten, hoffend, dass das Wenige, was die sehr umfangreichen Versuche ergeben haben, vielleicht denjenigen Herren, welchen Mittel und persönliche Umstände gestatten, in dieser für die Gastechnik so interessanten Frage zu arbeiten, ein Ausgangspunkt für weitere Forschungen werden möge.

Bevor ich auf die nähere Besprechung des Processes eingehe, erlaube ich mir folgende bekannte Thatsachen anzuführen, welche hier Veranlassung für die Untersuchungen gewesen sind.

1) Die geringe Activität frischen Eisensteins und dessen Zunahme an Reinigungsfähigkeit nach mehrmaligem Gebrauche.

2) Die starke Absorption von Schwefelverbindungen aus dem Gase in alter Masse, deren Eisengehalt nur noch ein geringer, der Schwefelgehalt aber ein sehr grosser war.

3) Das langsame Regeneriren länger gebrauchter Massen.

4) Die Entwicklung grosser Mengen Ammoniak aus der regenerirenden Masse, welche während des Gebrauches fast ammoniakfreies Gas geliefert hat.

5) Die Auffindung nur ganz geringer Mengen von schwefelsauren Verbindungen in sogar lange im Gebrauche gewesener Masse.

Diese Thatsachen und darauf bezügliche Versuche führten uns zu der Ansicht, dass der Vorgang beim Reinigen des Gases folgender sei: Dass der Schwefel im Gase als Schwefelammonium, theilweise vertreten durch Schwefelkohlenstoff und Schwefelcyanammonium das Eisenoxyd nicht nur zu Schwefeleisen umändert, sondern dass auch das Schwefelammonium mit dem Schwefel der gebrauchten Massen höhere und fixe Schwefelammoniumverbindungen bildet, welche letzteren während der Regeneration das durch dieselbe bereits oxydirte Schwefeleisen wieder schwefeln, dabei Ammoniak entwickeln und bei diesem Kreislauf nicht nur den ganzen Schwefel (sowohl den mitgebrachten als auch den in der alten Masse vorgefundenen und theilweise aufgenommenen), welcher nicht bereits als Schwefelwasserstoff wieder zur Schwefelung des Eisenoxydes fortgegangen ist, fallen lassen, sondern auch den Schwefel ausscheiden, welcher zu dem Schwefelwasserstoff gehört, der sich aus der Feuchtigkeit der Masse und dem Schwefeleisen bei dessen Transformirung in Sauerstoffverbindungen bildet.

Beleuchten wir nun aus den vorstehend aufgeworfenen fünf Thatsachen zuerst diejenigen, welche einer kürzeren Beantwortung fähig sind, so haben unsere Resultate über Thatsache 5 folgende Zunahme von Schwefel und Schwefelsäure bei neuer Masse ergeben:

In Gebrauch gewesene Masse	Hat gegeben: Schwefel	Schwefelsäure	$\ddot{S}$ auf S reducirt	Ammoniak = NH_3O	
1 Mal	1,8	0,892	0,394	0,338	Berechnet auf bei 100° C. getrockneten Eisenstein in 100 Theilen.
2 Mal	5,56	1,555	0,685	0,505	
3 Mal	10,39	3,895	1,560	0,815	
4 Mal	13,29	6,002	2,401	0,961	
5 Mal	18,59	8,128	3,251	1,120	
6 Mal	22,68	Fehlt		1,241	

Diese Schwefelsäure war theils in neutralen in Wasser löslichen Ammoniumoxyd- und Eisenoxydulsalzen, theils in basischen durch Säuren extrahirbaren Verbindungen enthalten. Wir kommen auf diesen Gegenstand zurück.

Zur Erklärung der Thatsache 2, für deren Lösung schon die Wissenschaft einen Fingerzeig gab, weil Schwefelammonium, in Wasser gelöst, Schwefel aufnimmt — mithin auch feuchter Schwefel Schwefelammonium absorbiren sollte — wurde ein Versuch gemacht, unreines stark schwefelhaltiges Leuchtgas durch Schwefelblumen in Wasser zu reinigen. Es wurde bei dem Versuche das Rohgas so lange vom Schwefel vollständig gereinigt, bis das Wasser eine dunkle orange Färbung angenommen hatte. Gleiches Rohgas durch Wasser allein geleitet, verlor seinen Schwefel nicht vollständig. Da der Schwefel im Wasser das Schwefelammonium des Gases zurückhielt so durfte man wohl annehmen, dass viel Schwefel in der feuchten Reinigungsmasse auch viel Schwefelammonium aus dem Gase absorbiren und fixiren müsse und dass die starke Ammoniakentwicklung bei der Regeneration eben hiervon die nothwendige Folge sei, womit sich gleichzeitig Thatsache 4 erklärte.

Wie weit das Absorptionsvermögen von amorphen, in feuchter Reinigungsmasse enthaltenem Schwefel reicht, und wie weit dieses Absorptionsvermögen von dem Feuchtigkeitsgrade der Reinigungsmasse und anderen Umständen, z. B. der Temperatur*), abhängig ist, das müssen weitere Arbeiten er-

*) Ein Maximum-Thermometer in die Kästen während des Reinigungsprocesses gelegt, zeigte in der Mitte des Kastens = + 37° C., am äussersten Rande = + 27° C.

geben; doch dürfte bei den zur Lösung dieser Fragen anzustellenden Versuchen in Betracht zu ziehen sein, dass ein höheres Schwefelammonium schon durch seine Lösung in Wasser in Schwefel und in ein niedrigeres Schwefelammonium zerlegt werden kann, welches flüchtiger ist, als die Schwefelammoniumverbindungen der Reinigungsmasse, in welcher, wie die Gasbereitung im Grossen nachweist, eine Sättigungscapacität existirt. Um hierüber mehr Einsicht zu erhalten, wurde über eben aus der Maschine genommene gebrauchte Masse gereinigtes Leuchtgas geführt und in den Hinterlagen weder Schwefelwasserstoff nachgewiesen, noch auch eine Quantität Ammoniak, die grösser gewesen wäre, als der unwesentliche Gehalt des angewendeten gereinigten Leuchtgases. Es ging die Ammoniakentwicklung erst dann an, als atmosphärische Luft statt Leuchtgas über die Masse geführt wurde.

Aus diesen angegebenen Versuchen geht hervor, dass der bei der Regeneration in die Masse gekommene Schwefel als Absorptionsmittel für die Schwefelverbindungen im Gase auftritt. Er tritt aber auch als Vermittelungsglied für die Schwefelung des Eisenoxydes selbst auf, wie wir aus dem Verhalten des Eisenoxyds gegen Rohgas ersehen werden.

Wenn Schwefelammonium mit feuchtem Eisenoxyd zusammentrifft, so bildet sich auf der Oberfläche des Eisenoxyds ein Schwefeleisen, welches der Hauptsache nach Fe_2S_3 ist; gleichzeitig aber wird aus dem mit dem Schwefelammonium des Gases sich schwängernden Schwefel der Masse und dem sich mitbildenden Schwefeleisen ein höheres Schwefeleisen entstehen, welches mit hoch geschwefeltem Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff Trisulfocarbonate bildet, so wie mit dem Schwefelkohlenstoff- und Schwefelcyanammoniumverbindungen des Gases in weitere Verbindungen eingeht, die nach den damit angestellten analytischen Versuchen wahrscheinlich zu den Schwefelwasserstoff-Rhodanwasserstoffverbindungen gehören; denn da Steinkohlen, mit Schwefelkies destillirt, und glühender Kohlenwasserstoff, mit Schwefeldämpfen bei Gegenwart von Stickstoff durch glühende Röhren geleitet, Schwefelkohlenstoff- und Schwefelkohlen-

stickstoffverbindungen geben müssen, so können diese Verbindungen nie fehlen, und sie müssen, da das Ammonium der Träger dieser Kohlenstoffkörper ist, als Substitute des Schwefelammoniums angesehen werden, in welcher Eigenschaft sie an das Eisen treten und dieses in ihren Atomencomplex hineinziehen. Neben diesen Schwefelkohlenstoff- und Schwefelcyanverbindungen sind aber auch die stickstoffhaltigen Basen, sowie eine Reihe condensirbarer Kohlenwasserstoffdämpfe in diesen organischen Eisenverbindungen enthalten; es werden diese letzteren bei der durch die Regeneration sich steigernden Temperatur*) in höherem oder geringerem Maasse je nach ihrem Vorkommen und ihrer Zusammensetzung wieder flüchtig und sind nebst den organischen Basen die Veranlassung zu dem eigenthümlichen penetranten Geruche, welcher in den Reinigungsräumen sich entwickelt und der Gewebfaser so dauernd anhaftet. Eine genaue Untersuchung gerade dieser Verbindungen ist mit aus dem Betriebe genommenen Mitteln ein Chamäleon, welches je nach der herrschenden Temperatur in der Retorte, dem Vorhandensein von disponiblem Wasserstoff, Stickstoff und primitivem Schwefel, als welchen ich den bezeichnen möchte, welcher von dem unveränderten Schwefel der einstmals lebenden Steinkohlenflora herrührt — seine Farben wechseln wird. Eine der Vollendung sich nähernde Kenntniss dieses sicher interessanten Theiles des Reinigungsprocesses wird deshalb wohl nur auf synthetischem Wege im Laboratorium erzielt werden können.

In ihrem Verhalten sowohl bei der Schwefelung, wie bei der Entschwefelung sind diese Verbindungen aber dem gewöhnlichen Schwefelammonium und Schwefeleisen gleich: die Kohlenstoffkörper entweichen entweder, ihren Schwefel fallen lassend, oder sie bleiben als für die Reinigung indifferente Körper in der Masse zurück.

Wir haben nunmehr den Schwefel, sowohl dem Schwefelammonium des Gases, als auch dem Eisenoxyd der Masse

*) In stark mit Wasser befeuchteten Haufen erhielt sich 3 Mal gebrauchte regenerirende Masse constant bei 58° C., auf welche Temperatur sie im Sommer schneller gelangt, als im Winter, daher auch im Sommer schneller regenerirt.

gegenüber thätig gesehen und können jetzt die geringe Activität frischen Eisenoxyds und dessen zunehmende Reinigungsfähigkeit nach mehrmaligem Gebrauche erklären aus folgenden zwei Ursachen:

Die erste ist die der physikalischen Beschaffenheit, dass nämlich die gröblichen Eisensteinkörnchen weniger Berührungsflächen bieten, als das nach mehrmaliger Regeneration im feinsten Molekularzustande befindliche Eisenoxydhydrat; die zweite haben wir in dem Mangel an Schwefel zu suchen, welcher, da er nicht vorhanden ist, weder als Absorptions- noch als höheres Schwefelungsmittel wirken kann.

Wie der Schwefel als ein das Schwefelammonium absorbirendes Medium in der Schwefelung auftritt, so tritt bei der Entschwefelung (Regeneration) das Schwefeleisen auf.

In der schwarzen Reinigungsmasse, aus fein vertheiltem Schwefeleisen bestehend, gemengt mit Schwefel, Schwefelammonium und Wasser absorbirt das Schwefeleisen Sauerstoff aus der Luft und bildet schwefligsaure Eisensalze, welche im status nascens aus dem gleichzeitig aus Schwefelammonium und Schwefeleisen sich bildenden Schwefelwasserstoff, unter Bildung von Wasser, regulinischen Schwefel ausscheiden und so lange wieder vom Schwefelammonium in Schwefeleisen umgewandelt werden, als der Schwefel noch Schwefelammonium festhält und nur so durch den Kreislauf des Schwefels, wie wir Eingangs bei der kurzgefassten Uebersicht über den Reinigungsprocess die sich stetig wiederholende Schwefelung des bereits oxydirten Eisens genannt haben, ist es möglich, zu erklären, dass, wenn in der Regeneration begriffene Beete von Masse so umgestürzt werden, dass das obere bereits oxydirte Eisen nach unten, das untere noch schwarze darauf nach oben gebracht wird — dass in ganz kurzer Zeit eine Umsetzung erfolgt — dass die obere Masse wieder roth, die untere schwarz geworden ist. Der aus dem Schwefelammonium und dem Schwefeleisen und Wasser unter Einwirkung von Luft sich bildende Schwefelwasserstoff dringt in die poröse Masse und schwefelt das Eisenoxyd von neuem.

Aus dieser Entschwefelung des Schwefelammoniums folgt die Entwicklung des Ammoniaks bei der Regeneration, welche

Ammoniakentwicklung wieder einen Beweis dafür giebt, dass wir es in der schwarzen Masse mit gebundenem Ammoniak zu thun haben.

Aus eben dem Grunde auch regenerirt eine neue wenig gebrauchte Masse in kurzer Zeit: denn wenig Schwefel kann auch nur wenig Schwefelammonium aufnehmen und den Schwefel des Schwefelammoniums an vieles sich bildendes Eisensalz bald abgeben, während alte schwefelreiche Masse viel Schwefelammonium aufnehmen wird und dieses an nur wenig Eisen abzugeben hat — mithin das wenige Eisen viel Zeit zur Zerlegung der grösseren Mengen Schwefelammonium gebraucht.

So erklärt sich schliesslich auch die Bildung der nur geringen Menge schwefelsaurer Salze, weil solche erst entstehen können aus den letzten Atomen von Schwefeleisen, gebildet durch Zersetzung des letzten Schwefelammoniums. Wäre Fe_2S_3 die einzige Schwefelungsstufe, welche bei der Schwefelung entsteht, dann dürften gar keine Schwefelsäureverbindungen sich bilden*), da aber nach unseren Versuchen, wie die kleine Tabelle ergiebt, ein regelmässiges Steigen der Schwefelsäure und des Ammoniumoxyds existirt, so müssen neben dem Fe_2S_3 theils höhere, theils niedere Schwefeleisenverbindungen sich bilden, welche zur Oxydation des Schwefels disponirt sind. Ein fortgesetztes Steigen der Schwefelsäure jedoch muss bei längerem Gebrauche der Masse nach gemachten Versuchen in Abrede gestellt werden, was wahrscheinlich mit der Zersetzbarkeit der Schwefelsäure und namentlich der basisch schwefelsauren Metallsalze in dem regenerirenden Haufen zusammenhängt, worüber erst weitere Versuche endgültige Resultate liefern sollen.

*) In feuchtem Zustande wird das Eisensesquisulfuret an der Luft sehr schnell in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel verwandelt. Graham-Otto. 2. Bd. S. 737. 3. Aufl. Weiter hier auf die Vitriolisirung aus Kiesen einzugehen, wird als vollkommen bekannt, unterlassen.

LXIII.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Schaalen und einiger Weichtheile lebender Brachiopoden.

Von

Dr. Hilger.

Wenn auch die Bestandtheile der Molluskenschaalen im Allgemeinen gekannt sind und Analysen vorliegen, nach welchen die Zusammensetzung des Molluskengehäuses gewöhnlich aus den Phosphaten des Kalkes, des Eisens, gemengt mit kohlensaurem Kalke und kohlensauer Magnesia bestehend sich erwiesen hat, so ist aber gerade die Ordnung der Brachiopoden noch selten Gegenstand einer genauen chemischen Untersuchung gewesen, was wohl in der weniger grossen Verbreitung dieser Thiere zu suchen ist. Das Material zu meinen Untersuchungen verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Semper, der mir mit der grössten Bereitwilligkeit zahlreiche Exemplare zur Verfügung stellte.

Hunt und Logan*) waren die ersten, welche genaue chemische Analysen über fossile und lebende Lingulaarten, veröffentlichten.

Es mögen hier der besseren Uebersicht wegen die Analysen folgen:

Fossile Lingula.		*Lingula ovalis.*	
$3CaO,PO_5$	44,70	$3CaO,PO_5$.	85,79
CaO,CO_2	6,60	CaO,CO_2 .	11,75
MgO,CO_2	4,76	MgO (?) .	2,80
Fe_2O_3 und wenig Al_2O_3 .	8,60		100,34
Unlöslicher Rückstand .	27,90		
Flüchtige Materie . . .	5,00		
	97,56		

Aehnlich ist die Zusammensetzung von *Discina*. Von *Obalus* wird von Pander mitgetheilt, dass nur phosphorsaurer Kalk mit Spuren von MgO in der Schaale vorhanden seien. Hunt und Logan sprechen ausserdem die Vermuthung aus, da ein kleiner Ueberschuss von Kalk bei der Analyse sich fand, dass Fluorcalcium vorhanden ist, wodurch

*) Siliman American Journal vol. XVII.

fast vollständige Uebereinstimmung mit den Bestandtheilen der Knochenmasse der Wirbelthiere hergestellt wäre.

Ich beschränkte mich zunächst auf die unorganischen Bestandtheile der Schaale von *Lingula ovalis*, welche mir zur Genüge zu Gebote stand. Einige Proben zur Bestimmung der organischen Substanz der Schaalen ergaben, obgleich die anhängenden Weichtheile entfernt waren, sehr auseinandergehende Resultate. Bei drei Bestimmungen wurden erhalten:

im 1. Falle 48,9 p.C.
im 2. Falle 26,4 p.C.
im 3. Falle 37,6 p.C.

organische Substanz.

Zwei quantitative Analysen der zuvor in Platingefässen vollständig ausgeglühten Schaalen wurden vorgenommen mit 0,259 Grm. und 0,365 Grm. Substanz.

In 100 Theilen waren nach Abzug der organischen Substanz enthalten:

	I.	II.
$3CaO,PO_5$ . .	84,942	85,242
CaO,CO_2 . . .	10,756	10,856
MgO,CO_2 . . .	2,937	3,126
Fe_2O_3,PO_5 . .	0,772	0,763
SiO_2	0,179	0,169
	99,586	99,156

Betreffs der Methode der Analyse möge angeführt werden, dass die Auflösung der Substanz mittelst Salpetersäure vorgenommen und die Phosphorsäure in dem einen Falle mittelst Quecksilber, im anderen Falle mittelst Zinn nach Bunsen abgeschieden und bestimmt wurde. Das Eisen wurde mit bernsteinsaurem Ammoniak, der Kalk mittelst Oxalsäure, die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt. Beim Auflösen in Salpetersäure blieb ein geringer Rückstand. Die Kohlensäurebestimmung geschah im Geissler'schen Apparate.

Das gefundene Eisenoxyd, glaubte ich berechtigt zu sein, als phosphorsaures Eisenoxyd anzunehmen, da bei der Berechnung des Kalkes auf Phosphorsäure ein kleiner Ueberschuss geblieben war, der mit der Menge des Eisens sich annähernd zu Fe_2O_3,PO_5 vereinigen liess.

Dass die Magnesia nicht als phosphorsaure Magnesia vorhanden ist, bewies schon die qualitative Analyse, indem in der salzsauren Lösung, nachdem mittelst Ammoniak die Phosphate entfernt waren, im Filtrate dieses Niederschlags Magnesia gefunden wurde, während im Niederschlage selbst nicht eine Spur Magnesia nachzuweisen war. Zudem genügte die Menge der gefundenen Kohlensäure vollständig zur Bildung von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia.

Im höchsten Grade auffallend war mir der Kieselsäuregehalt, der sich aber durch die 2. Analyse bestätigte. Trotzdem wurde noch eine 3. Bestimmung vorgenommen mit neuer Substanz, die zu diesem Behufe in Salzsäure gelöst wurde. Die erhaltene Salzsäurelösung zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen, hinterliess einen Rückstand, der mit Aetzkali, von dessen Reinheit ich mich überzeugt hatte, gekocht wurde. Die alkalische Lösung lieferte nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure und längerem Stehenlassen den charakteristischen Kieselsäureniederschlag, der nach Filtration, gehörigem Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen einen Procentgehalt von 0,171 zeigte.

Die 2. Brachiopodengattung, deren Schaale quantitativ untersucht wurde, war *Rynchonella*. Die Resultate der Untersuchung, deren Methode dieselbe war, wie im vorhergehenden Falle, sind folgende:

In 100 Theilen Schaale, nach Entfernung der organischen Stoffe durch Glühen, sind enthalten:

$(3CaO,PO_5)$ . .	86,651
CaO,CO_2 . .	11,234
MgO,CO_2 . .	0,864
Fe_2O_3,PO_5 . .	0,021
SiO_2	0,315
	99,085

Leider musste ich mich hier mit einer Analyse begnügen, da mir zu weiteren Controlversuchen das Material nicht mehr zu Gebote stand.

Vergleicht man die Mengen der Bestandtheile mit denen von Lingula, so findet man den Gehalt an phosphorsaurem

Kalke vermehrt, die kohlensaure Magnesia in geringerer Menge, den Kieselsäuregehalt dagegen vermehrt.

Somit dürfte die Behauptung berechtigt erscheinen, dass vielleicht in den Schaalen sämmtlicher lebenden Brachiopoden Kieselsäure als constanter Bestandtheil anzunehmen ist.

Fluor in Lingula nachzuweisen gelang mir, trotz zahlreicher Versuche, nicht, so dass die Vermuthungen, von Hunt und Logan in dieser Richtung geäussert, noch als offene Fragen zu behandeln sind. Vergleicht man nämlich die Analysen der *Lingula ovalis* von Hunt und Logan mit der meinigen, so findet man fast vollständige Uebereinstimmung im Gehalte an phosphorsaurem oder kohlensaurem Kalke.

Koet hat die anorganischen Bestandtheile einiger Süsswassermuscheln (von *Unio* und *Anadonta*) untersucht und nur phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde angegeben. Dagegen fand er in der Asche der organischen Substanz der Schaalen von *Unio* und *Anadonta*, sowie auch von *Ostrea edulis* neben phosphorsaurem Kalke auch phosphorsaures Eisenoxyd, keine Schwefelsäure und keine Magnesia.

Der besseren Uebersicht halber möge hier noch eine Zusammenstellung der bereits schon erwähnten Analysen folgen:

Hunt und Logan.

Fossile Lingula		*Lingula ovalis*	
$3CaO,PO_5$	44,70	$(3CaO,PO_5)$	85,79
CaO,CO_2	6,60	CaO,CO_2	11,79
MgO,CO_2	4,76	MgO	2,80
Fe_2O_3 und Al_2O_3	8,60		100,34
Unlöslicher Rückstand	27,90		
Flüchtige Materie	5,00		
	97,56		

Hilger.

	Lingula ovalis I.	*Lingula ovalis* II.	*Rynchonella*
$3CaO,PO_5$	84,942	85,242	86,651
CaO,CO_2	10,756	10,856	11,234
MgO,CO_2	2,937	3,126	0,864
Fe_2O_3,PO_5	0,772	0,763	0,021
SiO_2	0,179	0,169	0,315
	99,586	99,156	99,085

*) Ueber die Structur und chemische Zusammensetzung einiger Muschelschaalen. Dissertation. 1854.

Da mir noch einiges Material von Lingula zu Gebote stand, so versuchte ich auch, über die organischen Bestandtheile der Schaale Aufschluss zu erhalten, worüber gerade bis jetzt noch wenig Anhaltspunkte gewonnen sind. Es wurden zu diesem Zwecke die zerkleinerten Schaalen 2 Tage lang bei etwas vermehrter Dampfspannung mit destillirtem Wasser ausgekocht und die erhaltene filtrirte schwach opalisirende Lösung in folgender Weise geprüft. Eine Quantität Flüssigkeit, längere Zeit gekocht, zeigte nicht die geringste Ausscheidung, Alkohol gab in der Lösung eine flockige Ausscheidung in Essigsäure unlöslich, dagegen löslich auf Zusatz von Alkali. Die Fällung, die mit Essigsäure direct in der Flüssigkeit entstand, war im Uebersehuss der Säure unlöslich, dagegen löslich in essigsaurem Natron.

Das Filtrat der mit Essigsäure ausgefällten Flüssigkeit, gab weder mit Alkohol noch mit essigsaurem Blei und Ammoniak Fällung.

Nach diesen Versuchen schien die gelöste Substanz Chondrin zu sein, und mithin in der Lingulaschaale chondrogene Substanz vorzukommen. Zur sicheren Constatirung dieses Stoffes wurde das Verhalten der Lösung gegen Alaun geprüft, was sich für Chondrin entschied, sowie auch die Eigenschaften der Chondrinlösungen, beim Verdampfen zu coaguliren, in Berücksichtigung gezogen. Der Rest der vorhandenen Lösung zeigte wirklich beim Verdampfen eine deutliche Gallerte, die sich leicht in Alkali löste.

Die Gegenwart von Chondrin in der Schaale veranlasste mich sofort, zu erforschen, ob nicht in anderen Körpertheilen der Lingula ebenfalls Chondrin vorkomme, wozu zunächst die oft in ziemlicher Länge vorkommenden Stiele zum Anheften geeignet schienen.

Die innern Höhlen, aus 2 Schichten, einer äussern Hornschicht und einer innern zarten Schicht bestehend, welche letztere den Muskelcylinder umgiebt, wurden in zerkleinertem Zustande zu wiederholten Malen in der oben angegebenen Weise mit Wasser behandelt. Die vereinigten Flüssigkeiten, die ebenfalls ein schwaches Opalesciren zeigten, gaben ebenfalls die für das Chondrin charakteristischen Reactionen und

zwar bedeutend schärfer. Leider war es unmöglich, solche Mengen Chondrins zu erhalten, um durch Elementaranalysen den sicheren Beweis liefern zu können, dass diese Substanz wirklich Chondrin sei oder um die Zersetzungsproducte des Chondrins mittelst Einwirkung verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure darzustellen.

Die Frage, ob überhaupt der Organismus der Brachiopoden im Stande ist, die chondrogene Substanz zu erzeugen, ist kaum zu beantworten, da leider über die Bildung des Chondrins im Organismus, sowie über seine weiteren Umwandlungsprocesse nichts Sicheres bekannt ist und nur mit grosser Wahrscheinlichkeit behauptet werden kann, dass die Albuminate das Material zur Bildung der Knorpelsubstanz liefern.

Beim Kochen der Schaale mit Wasser zum Zwecke der Extraction des Chondrogens blieb ein Rückstand, aus anorganischen und organischen Bestandtheilen gebildet, zurück, der zunächst durch Einlegen in verdünnte Salzsäure von den anorganischen Stoffen befreit wurde. Es blieb eine aschenfreie hornartige Substanz zurück, die weder beim längeren Kochen mit Wasser eine weitere Veränderung erlitt, noch in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren löslich war. Alkalien waren ebenfalls ohne alle Einwirkung sowohl in der Kälte nach achttägiger Maceration, noch nach dreitägigem Kochen.

Koet, der auch die organischen Substanzen der äusseren oder Kalksäckchenschichte von *Unio* und *Anodonta* genauer untersuchte, nimmt an, das diese Substanz mit Chitin identisch sei wegen ihrer Unlöslichkeit in Essigsäure, Alkohol, Kalilösung, sowie besonders wegen des Niederschlages, den Gerbsäure in der sauren Lösung nach der Neutralisation mit Ammoniak giebt. Seine Elementaranalyse der Suhstanz, die zwar keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen kann, ergab:

C	49,773
H	6,406
N	6,310
O	37,511
	100,000

Der Stickstoffgehalt 6,310 zeigt wenig Differenz von dem Stickstoffgahalt, der in den Analysen von Lehmann (6,493) und Schmidt (6,56) angegeben ist.

Mir gelang es nicht, die für Chitin charakteristischen Erscheinungen mit der Substanz zu erhalten, welche die absolute Unlöslichkeit in Alkohol etc. zeigte. Weder die Entwicklung von Ammoniak bei gleichzeitigem Auftreten von Traubenzucker, noch die Reaction mit Gerbsäure in der salzsauren Lösung traten ein.

Eine Elementaranalyse war leider auch hier wegen Mangel an Material unmöglich; doch erlaube ich mir die Frage, ob hier nicht das von Fremy als Bestandtheil der Muschelschaalen beschriebene Conchiolin oder auch die von Schlossberger im Byssus der *Acephalen* gefundene Substanz vorliege.

Sobald mir wieder neues Material zur Verfügung steht, werde ich meine Untersuchungen fortsetzen und womöglich auf andere Brachiopoden ausdehnen. Zum Schluss bemerke ich noch, dass ich mit der Untersuchung der Bestandtheile der Holothurienhaut beschäftigt bin, worüber ich seiner Zeit Mittheilung machen werde.

Würzburg, im November 1867.

LXIV.

Ueber die Identität von Hydrocarotin und Cholesterin.

Von

Dr. A. Froehde.

Das Hydrocarotin wurde von Boedeker *) aus der rothen Mohrrübe dargestellt und später von Husemann seinen

*) Als gelegentlich der Darstellung des Carotins das einmal mit Schwefelkohlenstoff behandelte carotinhaltige Coagulum zufällig in flacher Lage an der Luft ausgebreitet wurde, bekleidete es sich nach einiger Zeit mit einer weissen Efflorescenz, die aus dünnen Lamellen bestand, welche einzeln die Grösse eines Viertelquadratzolls erreichten. Diese Schuppen waren sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 117, 200.)

physikalischen und chemischen Eigenschaften nach weiter untersucht. Es wurde von ihnen aus den Abkochungen mit 80procentigem Weingeist aus dem Coagulum des Mohrrübensaftes erhalten und zeigte folgende Eigenschaften. Es krystallisirte in dünnen Lamellen aus Schwefelkohlenstoff, die sich leicht in kochendem Alkohol lösten und aus Aether in rhombischen Tafeln. Concentrirte Schwefelsäure färbte die weissen Blättchen feurigroth und nahm eine hochrothe Färbung an; den Joddämpfen in directem Sonnenlicht ausgesetzt, wurden sie dunkler und zuletzt schwarz. Aus der Analyse berechnete sich die Formel $C_{18}H_{30}O$. Es lieferte Chlor-, Brom- und Jodsubstitute. Nach den analytischen Daten liessen sich für das Chlorsubstitut die Formel $C_{18}H_{26}Cl_4O$, für das Jodsubstitut $C_{18}H_{29}JO$ und für das Bromsubstitut $C_{18}H_{27}Br_3O$ aufstellen. Das Bromsubstitut gab mit Kalihydrat behandelt, einen rothen Körper, der grosse Aehnlichkeit mit dem Carotin zeigte und aus dem die Formel des letzteren zu $C_{18}H_{24}O$ abgeleitet wird, wobei aber die Analyse des aus diesem Bromsubstitut erhaltenen Körpers fehlt.

Durch seine Löslichkeit in kaltem und warmem Alkohol, in Aether, durch die Reactionen gegen Schwefelsäure und gegen Jod und durch seine Krystallformen zeigt das Hydrocarotin eine grosse Aehnlichkeit mit dem Cholesterin. Man fühlt sich zunächst geneigt anzunehmen, beide seien homologe Verbindungen, die im Thier- und Pflanzenorganismus vorkommen können und die, sobald man das Cholesterin seiner inneren Natur nach kennt, sich darstellen lassen müssen. In diesem Fall könnte die Formel des Hydrocarotins $C_{18}H_{28}O$ sein:

$$C_{18}H_{28}O + C_8H_{16} = C_{26}H_{44}O.$$

Aber bei Aufstellung dieser Formel ist der gefundene Kohlenstoff zu hoch, der Wasserstoff zu niedrig, denn es ergiebt:

	die Berechnung	das Experiment		
C_{18}	83,08	82,20	82,40	82,36
H_{28}	10,77	11,64	11,50	11,45
O	6,15	6,16	6,10	6,21

Dagegen wird das Verhältniss der Aequivalente von Kohlenstoff zu Wasserstoff genau durch die Zahlen 26:44

ausgedrückt, was zur Formel des wasserfreien Cholesterins hinzuleiten scheint.

	Cholesterin	Hydrocarotin im Mittel
C	83,87	82,22
H	11,83	11,53
O	4,30	6,15

Indess stimmen Versuch und Theorie so wenig, dass es scheint, als wenn man an eine Identität nicht denken könne. Diese anscheinende Schwierigkeit beseitigt sich aber durch die bekannte Thatsache, dass das krystallisirte Cholesterin leicht einen Theil seines Wassers verliert, so dass sein Wassergehalt gewöhnlich durch den Versuch geringer gefunden wurde, als die Rechnung verlangt. Der Wassergehalt des Cholesterins aus den Erbsen (Kolbe, Ann. d. Chem. u. Pharm. **122**, 254) ergab sich beispielsweise zu 4,2 p.C., während er nach der Rechnung zu 1 H_2O = 4,62 sein musste.

Schwendler und Meissner (Ann. d. Chem. u. Pharm. **127**, 105) erhielten, als sie eine ätherische Lösung von Cholesterin mit Alkohol versetzten und der Krystallisation überliessen, schöne wohlausgebildete Krystalle, welche bei 100° im Mittel von vier Bestimmungen 2,83 p.C. Wasser verloren. Bei längerem Stehen über Chlorcalcium gaben sie sogar bei gewöhnlicher Temperatur ihr Wasser ab. Der Wasserverlust von 2,83 p.C. entspricht einem Hydrat von $2C_{26}H_{40}O + H_2O$. Berechnet man dieses Hydrat auf 100 Theile, so erhält man ziemlich genau dieselben Zahlen, wie sie die Analysen des sogenannten Hydrocarotins ergeben.

	$C_{26}H_{44}O + {}^1/_2H_2O$ *)	Hydrocarotin
C	81,89	82,22
H	11,81	11,53
O	6,31	6,15

Es wird nicht angegeben, dass das Hydrocarotin bei 100° getrocknet sei. Wäre diess der Fall, so ist die Interpretation, es sei dasselbe ein Hydrat des Cholesterins, unzulässig. Der zu hohe Sauerstoff der Analysen muss dann durch Beimengung eines anderen Körpers erklärt werden; es liegt nahe, dass

*) Schwendler und Meissner (a. a. O.) geben dem wasserhaltigen Cholesterin die Formel $C_{54}H_{72}O_3 + 2HO$. Obige Formel verlangt einen Wasserverlust von 2,62 p.C. Gef. 2,83.

diese Beimengung Pflanzenwachs sein könne, wie denn überhaupt es sich vermuthen lässt, dass die Körper, die man mit dem Namen Pflanzenwachs bezeichnet, cholesterinhaltig seien.

Das Hydrocarotin ist also mit grosser Wahrscheinlichkeit Cholesterinhydrat; in einer früheren Arbeit (Karsten, Botanische Untersuchungen I, 43—47 und Arch. d. Pharm. von Bley und Ludwig, 126, 193) ist dargethan, dass Cholesterin im Saamen von *Daucus Carota* und mit einem rothen Farbstoff imprägnirt in den rothen Abarten derselben vorkomme. Ist beides der Fall, so müssen die Chlorungsproducte der einen und andern Verbindung einander gleich sein: und mit denen des Cholesterins übereinstimmen.

In der That geben Hydrocarotin und Carotin Chlorderivate von demselben Chlorgehalt, jenes nahm nahezu 55,86 p.C. Chlor auf und sein Chlorsubstitut lieferte 37,06 p.C. Chlor; dieses vermehrte durch Chloraufnahme sein Gewicht um 55,36 p.C. und das Chlorungsproduct enthielt 35,5, ein anderes 35,11 p.C. Chlor. Letzteres war entstanden, indem Hydrocarotin in Wasser suspendirt und mit Chlor behandelt worden war.

Diese Chlormengen stimmen nicht zu denen des bekannten Chlorsubstituts von Cholesterin, welches die Formel $C_{26}H_{37}Cl_7O$ besitzt und 40,51 p.C. Chlor oder eine Zunahme von 64,94 p.C. verlangt. Allein Schwendler und Meissner erwähnen ausdrücklich (a. a. O.), dass bei weniger langem Einleiten von Chlor das Product weniger Chlor enthält. Es ist auch kein Grund vorhanden, wesshalb es nicht noch andere Chlorsubstitute als $C_{26}H_{37}Cl_7O$ geben sollte.

Die Formel $C_{26}H_{38}Cl_6O$ verlangt 36,61 p.C. Chlor und eine Gewichtszunahme von 55,64 p.C., was besser mit den analytischen Daten stimmt.

	Ber.	Gef.		
	$C_{26}H_{38}Cl_6O$	Carotin	Hydrocarotin	
Chlor . . .	36,61	37,06	35,5	35,11
Zunahme .	55,64	55,86	55,36	

Dieses Product, für welches die Formel $C_{26}H_{38}Cl_6O$ passt, kann auch ein Gemenge von $C_{28}H_{37}Cl_7O$, dem bekannten

Chlorsubstitut des Cholesterins und $C_{26}H_{39}Cl_5O$ sein, welches letztere dann für sich noch nicht dargestellt sein würde. Das Bromproduct, dem die Formel $C_{18}H_{27}Br_3O$ zugeschrieben wird, würde als Cholesterinsubstitut aufgefasst, die Formel $C_{26}H_{40}Br_4O$ besitzen.

Das Hydrat des sogenannten Hydrocarotins, wie es aus Alkohol erhalten wird, stimmt seinen Eigenschaften nach ganz gut mit dem Cholesterinhydrat, $C_{26}H_{44}O + H_2O$, überein. „In der alkoholischen Flüssigkeit, aus der sich am Boden des Gefässes Krystalle abgesetzt hatten, schwimmen gleichzeitig farblose, äusserst dünne und deshalb irisirende bis zu 4‴ lange, rhombische Blättchen, die beim Herausfischen nach einiger Zeit roth wurden, und rasch in Benzin gelöst, auf einem Uhrgläschen in dieser Lösung der Verdunstung überlassen, farblose, ungewöhnlich scharfausgebildete rhombische sechsseitige Prismen, wahrscheinlich wasserhaltig, lieferten. Mit concentrirter Schwefelsäure wurden sie blau, aber nach einigen Tagen trat die blaue Färbung nicht mehr ein.“ (Husemann a. a. O.) Die von mir erhaltenen Blättchen hatten ganz das Aussehen von Cholesterinblättchen und konnten allerdings nicht ganz rein von dem rothen Farbstoff erhalten werden. „Eisenchlorid ertheilte der weingeistigen Lösung eine bei auffallendem Licht grünlich erscheinende Färbung.“ Die Krystallformen des Hydrocarotins waren „äusserst dünne, nicht biegsame Blättchen oder flache rhombische Tafeln, ähnlich einigen Formen der Hippursäure mit Seidenglanz.“ (Husemann a. a. O.)

Sechsseitige Prismen hat man auch am Cholesterin beobachtet. Dieselben als eine dimorphe Form des Cholesterins anzusehen, ist nicht hinlänglich bewiesen. Es sind diese langgestreckten sechsseitigen Täfelchen nur die gewöhnliche rhombische Form mit 2 Flächenabstumpfungen. Lehmann (Physiologische Chemie 2, 351) beobachtete am Cholesterin des Eidotters parallelopipedische Blätter, deren Winkel von denen am Cholesterin beobachteten verschieden waren. „Während die Cholesterintafeln meistens einspringende Winkel bilden, sind bei diesen langen Tafeln die spitzen Winkel

schief abgestumpft; aus alkoholisch-ätherischer Lösung scheiden sich diese bei langsamem Verdunsten in schönen federartigen Gruppen ab." Es sind diess jedenfalls die in die Länge gezogenen Tafeln, die sich am Cholesterin der Mohrrübe zeigen.

Das Cholesterin, das wahrscheinlich dem zwei- und eingliedrigen (monoklinoëdrischen) System angehört, besitzt also folgende mikroskopische Hauptformen:

1) Rhombische Tafeln mit Winkeln von 100 und 80°, nach den Messungen von C. Schmidt $100^1/_2$ und $79^1/_2{}^0$.

2) Rhombische Tafeln mit Winkeln von 140 oder 139° und 40 oder 41°.

3) Sechsseitige Tafeln mit Winkeln von 138 bis 140° und 100 bis 101°, welche aus den Rhomben mit Winkeln von 100 und 80° dadurch entstehen, dass die spitzen Winkel von $79^1/_2{}^0$ durch Flächen der Diagonalzone abgestumpft werden.

4) Drei-, Vier-, Fünfseite mit den spitzen Winkeln von circa 50°, d. h. dem Winkel 138 bis 140° — R = 48 bis 50°. Diese Formen finden sich natürlich gebildet in der Mohrrübe und lassen sich aus dieser durch Benzin künstlich erhalten. Solche Krystallformen waren bisher noch nicht beobachtet.

5) Durch Verlängerung der Krystalle nach den Diagonalen, namentlich der rhombischen Tafeln, entstehen Nadeln, wie sich solche sehr häufig in der Mohrrübe finden und aus Benzin erhalten werden können.

Die gefärbten Krystalle, die man durch Benzin aus der Mohrrübe erhält, d. h. mit Farbstoff imprägnirtes Cholesterin, zeichnen sich ausserdem noch durch Krümmung der Flächen aus.

Das Ei und Samenkorn enthalten als wichtigste organische Verbindungen Albuminate, Fette, Kohlehydrate und Amide, deren Vorhandensein im Samenkorn Boussingault dargethan hat. Hierzu kommen noch Cholesterin und die Farbstoffe. Auch die Wurzeln und unterirdischen Stengel der Culturgewächse, d. h. die Organe, welche die Reservestoffe für die Vegetation des folgenden Jahres herangebildet

haben, zeichnen sich durch diese physiologisch höchst wichtigen Verbindungen aus*).

Nachschrift. Dieser Aufsatz, dessen Veröffentlichung ich gleich nach dem „Beitrag“ vor hatte und die sich ohne meine Absicht verzögerte, vervollständigt die früheren Angaben des Beitrags, nimmt jedoch keine Rücksicht auf die Bemerkungen Husemann's (Arch. d. Pharm. **129**, 30 und Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 190), die mir erst am 6. December zu Gesicht gekommen sind.

Luckau, den 10. December 1867.

LXV.

Ueber die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Phenole.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. 64, p. 749.)

Es ist bekannt, wie leicht rauchende Schwefelsäure auf Benzol, Toluol und Naphtalin einwirkt. Die hierbei entstehenden Producte, die phenylschweflige Säure, toluylschweflige Säure und naphtylschweflige Säure bilden sich durch Vereinigung von 1 Molekül Schwefelsäure mit 1 Molekül des Kohlenwasserstoffs; aber man kennt unter dem Namen Disulfonaphtalinsäure auch eine Säure, die durch Zusammentreten von 2 Mol. Schwefelsäure mit 1 Mol. Naphtalin entsteht, wobei 2 Mol. Wasser austreten.

Die phenylschweflige Säure und die ähnlichen Säuren sind der äthylschwefligen Säure, die durch Oxydation des Mercaptan erhalten wird, sehr ähnlich. Wie diese Säure verhalten sie sich merkwürdig stabil und widerstehen vollständig einer langdauernden Einwirkung von überschüssiger

*) Ueber den Farbstoff der rothen Mohrrübensorten, der den Reactionen nach mit den rothgelben Farbstoffen vieler Früchte, mit dem Xanthogen der Blüthen, dem Scoparin und wahrscheinlich auch mit dem Xanthophyll übereinstimmt, behalte ich mir eine weitere Mittheilung vor.

kochender Kalilauge. Diese Widerstandsfähigkeit ist eine Verschiedenheit zwischen diesen Säuren und der Aethylschwefelsäure und der Analogen, welche von den ersten nur durch ein Atom Sauerstoff abweichen und die sich sehr leicht in Sulfate und Alkohole zerlegen. Schmilzt man aber die phenylschweflige Säure und ihre Analogen mit kaustischem Kali, so zeigen sie eine ähnliche Zersetzung: sie geben Sulfite und die entsprechenden aromatischen Alkohole. Die Einwirkung tritt ein, wenn man die Kalisalze mit überschüssigem kaustischen Kali, am besten im Oelbade, auf 250—300° erhitzt. Auch kann man das Gemenge in kleinen Portionen im Silbertiegel schmelzen, nur muss man hierbei gut umrühren und darf die Temperatur nicht zu hoch steigen lassen. Nach dem Erkalten löst man in Wasser und zersetzt die Lösung durch Salzsäure. Hierbei bildet sich eine beträchtliche Menge schwefliger Säure. Die saure Flüssigkeit, auf der eine ölige Masse schwimmt bei Anwendung von Phenol und Kresol, wird nach dem Erkalten mit Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit wird mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und im Wasserbade eingedampft. Hierbei bleibt der aromatische Alkohol zurück, der leicht weiter gereinigt werden kann.

Ich erhielt die Phenylsäure in reichlicher Menge als krystallinische farblose Masse, bei 186° siedend.

Die Kresylsäure (Kresol) bildete ein Oel, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest wurde und das im höchsten Grade den unangenehmen durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack des Kreosots zeigte.

Dieser Körper wurde zuerst durch Destillation im luftleeren Raum von einer kleinen Menge eines festen und krystallinischen Körpers getrennt. Die Kresylsäure ging unter 20 Mm. Druck ungefähr bei 130° über. Nachdem sie in einem Kohlensäurestrome destillirt worden war, destillirte sie zwischen 194 und 204° über. Die Portion, die bei 200—204° überging, wurde analysirt und gab

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	77,77	77,7
Wasserstoff	7,40	7,4

Auch das naphtalinschwefelsaure Kali wird bei höherer Temperatur durch überschüssiges Kali zersetzt unter Bildung von schwefliger Säure und eines festen Körpers, welcher wahrscheinlich der Naphtylalkohol ist.

LXVI.

Ueber die Polymeren des Acetylen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. 63, p. 479 und 515.)

Der grösste Theil der organischen Verbindungen lässt sich in zwei Fundamentalreihen ordnen, in die Reihe der Fettstoffe, in welchen das Gewicht des Kohlenstoffes nahe oder genau das Sechsfache des Wasserstoffs beträgt und in die Reihe der aromatischen Stoffe, in welchen das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff nahe oder genau das Doppelte des vorhergehenden ist. Ich will nur daran erinnern, dass die aromatische Reihe den grössten Theil der ätherischen Oele und der daraus entstehenden Säuren, die Phenole, die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, das Anilin, wahrscheinlich auch viele Alkaloide und Farbstoffe und endlich die Bestandtheile fast aller Balsame, Harze u. s. w. umfasst. Alle diese Verbindungen knüpfen sich theoretisch an das Benzol, viele auch experimentell. Das Benzol ist der Mittelpunkt der ganzen Reihe. Daraus ergiebt sich die Wichtigkeit der Synthese dieses Körpers.

Ich habe schon 1851 gezeigt, dass das Benzol durch Einwirkung der Hitze auf Alkohol entsteht. Da nun der Alkohol sich aus dem ölbildenden Gase und letzteres sich aus seinen Elementen darstellen lässt, so ist die Synthese des Benzols aus Kohlenstoff und Wasserstoff bewiesen. Aber die Verbindung entstand nur unter verwickelten Bedingungen, die kaum seine Constitution erklären.

Meine Untersuchungen über das Acetylen liessen mich glauben, dass dieser Kohlenwasserstoff der wahre Erzeuger

des Benzols sein möge, zumal da es sich nur durch sein Condensationsverhältniss vom Benzol unterscheidet.

Eine Bestätigung dieser Annahme scheint die Zersetzung des Chloroforms und Bromoforms durch Kupfer in der Rothgluth zu geben. Bei der Zersetzung des Chloroforms bildet sich Acetylen,

$$2C_2HCl_3 + 6Cu_2 = C_4H_2 + 6Cu_2Cl,$$

während Bromoform eine gewisse Menge Benzol liefert,

$$3(2C_2HBr_3 + 6Cu_2) = C_{12}H_6 + 3(6Cu_2Cl).$$

Hierbei scheint sich das Benzol aus dem entstehenden Acetylen durch Condensation des letzteren zu bilden.

In Nachstehendem will ich zeigen, dass man auch direct durch Condensation des freien Acetylens Benzol in grosser Menge erzeugen kann.

Erhitzt man Acetylen in einer gebogenen Glasröhre bis nahe zum Schmelzen des Glases, so wandelt sich dasselbe nach und nach in polymere Körper um. Ich sammelte aus vielen Versuchen eine zur Prüfung genügende Menge einer gelblichen Flüssigkeit, die ich der fractionirten Destillation unterwarf. Hierbei erhielt ich eine Reihe von Polymeren des Acetylens, wie Benzol, Styrol, Reten. Das Benzol bildete fast die Hälfte des ganzen Products und konnte als solches leicht an folgenden charakteristischen Reactionen erkannt werden.

1) Siedepunkt gegen 80°.

2) Geruch.

3) Unveränderlichkeit durch concentrirte Schwefelsäure.

4) Nach Behandlung mit dieser Säure ist es unveränderlich durch Jod, und Brom greift es nicht sogleich an.

5) Mit Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt gab es schnell das Chlorür, $C_{12}H_6Cl_6$ (Mitscherlich), eine höchst charakteristische Verbindung.

6) Rauchende Salpetersäure wandelt es in der Kälte gänzlich in Nitrobenzol um, das mit Eisenfeile und Essigsäure Anilin lieferte, welches letztere durch Chlorkalk die bekannte Blaufärbung zeigte. Letztere Reactionen sind so empfindlich, dass sie schon bei Anwendung von 30 C.C., ja 10 C.C. Acetylen sich zeigen.

Diese Thatsachen erklären, warum bei der Einwirkung

der Hitze auf organische Körper immer Benzol und Acetylen neben einander entstehen, ja das auf pyrogenem Wege erhaltene Acetylen enthält selbst, nachdem es in Verbindung mit Kupfer gewesen ist, noch Spuren von Benzol. Es genügt, 1 Liter des Gases mit 3 bis 4 C.C. rauchender Salpetersäure zu schütteln, um hierbei so viel Nitrobenzol zu erhalten, dass sich dasselbe durch die Bildung von Anilin etc. nachweisen lässt. Um darzuthun, dass das Nitrobenzol wirklich aus praexistirendem Benzol entstanden, wurde derselbe Versuch mit dem von Benzol befreiten Acetylen wiederholt und hierbei keine Spur von Nitrobenzol erhalten. Mit diesem gereinigten Acetylen wurde die Synthese des Benzols, wie oben angegeben, leicht bewerkstelligt.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass das Benzol als Triacetylen betrachtet werden muss. Es kann durch directe Condensation des Acetylens erhalten werden, und da dieses sich direct aus seinen Elementen darstellen lässt, so ist die Synthese des Benzols aus seinen Elementen bewiesen.

Ausser dem Benzol, dem Hauptproducte bei der Condensation des Acetylens bilden sich noch andere Körper. Die Flüssigkeit, die ich hierbei erhielt, begann bei 50° zu sieden, und gab zuerst einen flüssigen, leichtbeweglichen und sehr flüchtigen Kohlenwasserstoff von durchdringendem Knoblauchgeruch. Von concentrirter Schwefelsäure wurde derselbe unter Rothfärbung absorbirt und zerstört. Der Körper ist wahrscheinlich Diacetylen:

$$C_8H_4 = 2C_4H_2.$$

Doch fehlte es mir an Material, um ihn genau untersuchen zu können.

Nach diesem Körper destillirt Benzol oder Triacetylen,

$$C_{12}H_6 = 3C_4H_2.$$

Von 90° steigt der Siedepunkt rasch auf 135°. Zwischen 135 und 160 konnte ich Styrolen oder Tetracetylen aufsammeln,

$$C_{16}H_8 = 4C_4H_2.$$

Es macht dies ungefähr $^1/_5$ des ganzen Products aus und ist, wie Versuche zeigten, vollständig mit dem aus zimmtsaurem Kali bereiteten identisch.

Nach der Destillation des Styrolens steigt der Siedepunkt

rasch auf 210°. Das zwischen 210 und 250° übergehende Product wurde gesondert aufgesammelt. Da es flüssig blieb, wurde es in eine Kältemischung gebracht, wobei sich ein krystallinischer Körper abschied, der sich bei der Untersuchung als Naphtalin erwies.

Ich glaube, dass die Flüssigkeit, aus welcher sich derselbe ausgeschieden hatte, aus Pentacetylen besteht,

$$C_{20}H_{10} = 5C_4H_2,$$

das sich direct aus dem Acetylen gebildet, bald aber unter Wasserstoffabgabe wieder zersetzt hat,

$$C_{20}H_{10} = C_{20}H_8 + H_2.$$

Auch bildet sich Naphtalin, aber in viel geringerer Menge, wenn reines Acetylengas durch eine lebhaft rothglühende Röhre geleitet wird, wobei letzteres fast ganz in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt.

Zwischen 250 und 340° gehen verschiedene Flüssigkeiten über, welche ausgezeichnete Fluorescenz zeigen. Aus diesen konnten durch Abkühlen keine Krystalle erhalten werden. Obgleich ich dieselben nicht näher untersucht habe, so glaube ich doch, dass sie die sechs-, sieben- und achtfach condensirten Kohlenwasserstoffe enthalten.

Nahe am Siedepunkt des Quecksilbers destillirt in ansehnlicher Menge ein in glänzenden Blättchen krystallisirter Kohlenwasserstoff, der noch mit Flüssigkeit verunreinigt ist. Es zeigte der Körper nach der Reindarstellung alle Eigenschaften des Reten, $C_{36}H_{18}$. Nach seiner Bildungsweise muss das Reten als das Enneacetylen,

$$C_{36}H_{18} = 9C_4H_2,$$

betrachtet werden. Die in der Retorte bleibenden Theersubstanzen wurden nicht weiter untersucht.

LXVII.

Flüssige Kohlenwasserstoffe als Destillationsproducte einer Kalkseife.

Von

C. M. Warren und F. H. Storer.

(Auszug aus Mem. of the Americ. Acad. Vol. IX, p. 177.)

Vor der Entdeckung der reichen Petroleumquellen mittelst Bohrlöchern war in einer Zeit die Nachfrage nach jenem Brennstoff so gross, dass der amerikanische Markt sie nicht befriedigen konnte. Einer der Vf. hatte die Beobachtung gemacht, dass ein ganz gutes Surrogat dafür aus den wohlfeilen Fischölen des Handels sich darstellen lasse, wenn man letztere mit Kalk verseife und die Seife der trockenen Destillation unterwerfe. Die Versuche wurden in grösserem Maassstabe ausgeführt und es würde sich daraus eine bedeutende technische Industrie entwickelt haben, wenn nicht inzwischen die wohlfeilere Gewinnung von Petroleum durch Bohren artesischer Brunnen Platz gegriffen hätte. Inzwischen sind die bei jenen Versuchen gewonnenen Resultate nicht ohne wissenschaftliches Interesse, und wir theilen das dahin Einschlägige kurz mit.

Als Fischöl wurde das sogenannte Menhaden-Oel benutzt (von *Alosa menhaden*, einer Art Häring), dieses mit Kalkmilch vermischt und mittelst eingeblasenen Dampfs die Verseifung bewerkstelligt. Nach Ablassen des Glycerinwassers trocknete man die mit beträchtlichem Ueberschuss von Kalkhydrat untermengte Seife und destillirte sie in eisernen Gefässen schliesslich bei Rothgluth.

Das Destillat bestand aus dunkelbraunen Kohlenwasserstoffen von eigenthümlich widerlichem Geruch und der Consistenz der rohen Steinkohlenöle und schwamm auf übergegangenem Wasser. Zuerst wurde es im Wasserdampfstrahl rectificirt und hierauf das Destillat mit Vitriolöl und Natronlauge gereinigt und wieder im Dampfstrahl übergezogen. Das nun so Gereinigte glich in allen Beziehungen dem raffinirten

Steinkohlenöl und dem Petroleum. Der Rückstand der ersten Rectification war ein dickes Fett, woraus leicht viel Krystallisirbares zu erhalten gelang; aber die Vf. haben ihre Aufmerksamkeit nicht darauf gewandt.

Die rohen flüssigen Kohlenwasserstoffe wurden nach 4jährigem Stehen einer fractionirten Destillation unterworfen nach dem Verfahren Warren's (dies. Journ. 98, 285). Es gingen unter 220° etwa 20 p.C. über und diese wurden in zwei Fractionen bei 120° und 220° erhalten.

Durch 75malige fractionirte Destillation dieses Products sonderten die Vff. mindestens 16 Substanzen von constantem Siedepunkt, die aber nach ihrem Verhalten gegen Natrium und durch ihren Geruch sich als bisher nicht von den Vff. angetroffene und nicht reine Verbindungen auswiesen. Es wurde daher ein Reinigungsverfahren eingeschlagen, welches in der 3- oder 4maligen Behandlung mit mässig concentrirter Schwefelsäure (2 Vol. $\dot{H}\ddot{S}$ und 1 Vol. Wasser), hernach mit verdünnter Lauge, dann mit Kalistücken bestand und zuletzt destillirte man über Natrium. Bisweilen reinigte man auch mit concentrirter Schwefelsäure.

Auf diese Weise stellte sich heraus, dass von den genannten 16 Substanzen 4 zur Benzolreihe, 4 zur ölbildenden Gasreihe, 4 zu einer damit isomeren Reihe und die letzten 4 zu den von Schorlemmer studirten Hydriden gehörten.

Die Reihenfolge, ihrer Flüchtigkeit gemäss, war diese:

Amylen, $C_{10}H_{10}$. Zwischen 33,5—55° gingen etwa 100 C.C. Flüssigkeit über, davon betrug der Antheil, der zwischen 35 bis 37 überging, 25 C.C. und bestand aus Amylen. In dem Antheil von 37—41° war höchstwahrscheinlich etwas von Schorlemmer's und Warren's *Amylwasserstoff* (Siedepunkt 38°) enthalten, aber überaus wenig.

Caproylen, $C_{12}H_{12}$, und *Caproylhydrür*, $C_{12}H_{14}$, finden sich in der Fraction zwischen 64,5°—71°, welche nach mehrmaliger Fractionirung zwischen 65,5—66° das Caproylen (Dampfdichte 3,001, berechnet 2,9046), spec. Gew. 0,6938 bei 0°, lieferte, und zwischen 67,5—68° das Caproylhydrür. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure gelang die Scheidung beider von einander, indem das abgehobene Liquidum bei

68—69° (corrig.) siedete und die Zusammensetzung des Caproylhydrürs auswies.

Benzol, $C_{12}H_6$, fand sich in dem Antheil von 200 C.C. die zwischen 80° und 81° erhalten wurden. Es war Reinigung durch concentrirte Schwefelsäure erforderlich, welche sich schwärzte, und nachherige Behandlung mit Natrium.

Oenanthylen, $C_{14}H_{14}$. Die Fraction zwischen 90 und 94° (300 C.C.) schwärzte sich mit Schwefelsäure stark und diese entwickelte bei nachherigem Zusatz von Wasser einen ätherischen Geruch. Das Abgehobene, über Natrium 8mal destillirt, siedete bei 93—95° und darin war Oenanthylen mit der Dampfdichte 3,4445 (berechnet 3,389). Sein corrigirter Siedepunkt mag ein wenig unter 95° liegen.

Oenanthylhydrür, $C_{14}H_{16}$, befand sich in dem Antheil zwischen 97 und 98°, aus welchem es durch mühselige Reinigung mit Schwefelsäure und Natrium endlich rein gewonnen wurde. Es hatte den Siedepunkt 97,8 (corrig.), spec. Gew. = 0,7085 bei 0° und die Dampfdichte 3,5616 (berechn. 3,458).

Toluol, $C_{14}H_8$, liess sich leichter aus der Fraction 110 bis 111° isoliren, wiewohl es schwer hielt, es rein genug für die Analyse zu erhalten. Aber das daraus dargestellte Toluidin, welches mit Arsensäure einen prächtigen Farbstoff lieferte, gab keine Reaction auf Anilin (mit Chlorkalk).

Caprylen und *Caprylhydrür*, $C_{16}H_{16}$ und $C_{16}H_{18}$, isolirten die Vff. aus dem reichlichen Antheil (800 C.C.) zwischen 117 und 127°. Bei Behandlung mit Schwefelsäure zeigte sich wieder der unangenehme Geruch der rohen Kohlenwasserstoffe. Die über Natrium rectificirten Theile schieden sich bei 121—122°, bei 123—124° und 125—126°. Bei 121—122° erhielt man Caprylen von 0,7433 spec. Gew. bei 0°; bei 123 bis 124° ein solches mit der Dampfdichte 3,9756 (ber. 3,873) und spec. 0,7396 bei 0°. Die Analysen aber zeigen immer noch einen Ueberschuss an Wasserstoff über die Formel $C_{16}H_{16}$, also die Anwesenheit eines Hydrürs. Dieses wurde aus dem Antheil von 126° Siedepunkt durch Behandlung mit Schwefelsäure etc. unter viel Verlust abgeschieden. Das mit der theoretischen Formel ganz nahe übereinstimmend zusammengesetzte Caprylhydrür hatte den Siedepunkt 128—129°.

Xylol, $C_{16}H_{10}$, suchte man aus der Fraction von 140—144° durch Behandlung mit Schwefelsäure u. s. w. zu isoliren. Aber trotz aller Bemühungen gelang es nicht, dasselbe frei vom Caprylhydrür zu erhalten.

Pelargonen, $C_{18}H_{18}$, fand sich in der Fraction 148—150°, aus welcher es nach vollendeter Reinigung mit 153° (corrig.) Siedepunkt abgeschieden wurde. Dampfdichte 4,557 (berechnet 4,357); spec. Gew. 0,7618 bei 0°.

Isocumol, $C_{18}H_{12}$, } *Rutylen*, $C_{20}H_{20}$, }. Aus der Fraction zwischen 165 und 174° liessen sich mit vieler Mühe Isocumol und Rutylen nachweisen.

Letzterer Kohlenwasserstoff hat den Siedepunkt 174 bis 175° (corrig.), die Dampfdichte 4,9166 (berechnet 4,841) und des spec. Gew. = 0,9712 bei 0°. Das Isocumol konnte nicht rein genug für die Analyse gewonnen werden, aber die zahlreichen fractionirten Destillationen der Antheile des niedern Siedepunkts lassen den Schluss zu, dass der Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{12}$, mit 170° Siedepunkt anwesend war, wenn man nicht in ihm eine neue Verbindung, wie sie Fittig und Tollens im Aethylphenyl etc. beobachteten, darin annehmen will. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe ist deshalb so schwierig, weil sie besonders geneigt sind, die höheren wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten.

Margarylen, $C_{22}H_{22}$, befand sich in dem Antheil von 193 196° und wurde nach der Reinigung mit 195,4° (corrig.) Siedepunkt erhalten. Dampfdichte 5,471 (berechnet 5,325). Spec. Gew. 0,7902—0,7916 bei 0°.

Laurylen, $C_{24}H_{24}$. Aus dem Antheil von 208—213° erhielt man nach der Reinigung den Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{22}$ mit dem spec. Gew. 0,8361 bei 0° und der Dampfdichte 5,7314 (berechnet 5,8092) und dem corrig. Siedepunkt 212,6°, dessen Analyse freilich ziemlich abweicht von der Theorie. Die Vff. glauben, dass das Laurylen mit Naphtalin verunreinigt war, obwohl sie nichts Krystallisirtes daraus abscheiden konnten.

Die Kohlenwasserstoffe von 175°, 195° und 215° Siedepunkt zeigen ihre Anwesenheit nicht in den betreffenden Frac-

tionen dadurch an, dass sie in grösseren Mengen gerade bei jenen Temperaturen übergehen, sondern sie bleiben zersplittert in nahezu gleichen Mengen durch eine Reihe von Temperaturgraden hindurch. Dasselbe zeigen auch die betreffenden Kohlenwasserstoffe im Petroleum von Pennsylvanien und Rangoon. Vielleicht auch zersetzen sich die höher siedenden Kohlenwasserstoffe bei wiederholter Destillation theilweis in solche von niedrigerem Siedepunkt, wie es z. B. bei dem Verarbeiten des sog. Paraffinöls des Kohlentheers der Fall ist, was die Techniker Zerspalten (cracking) nennen.

Die obige Naphta aus der Kalkseife steht gewissermassen zwischen der des Kohlentheers, welche die Glieder der Benzolreihe enthält, und der des Kohlenöls und Petroleums, welche die Hydrüre und die höheren Glieder von C_nH_n enthalten, zeichnet sich aber dadurch aus, dass sie auch die niederen Glieder C_nH_n enthält.

In Bezug auf die relativen Mengen der abgeschiedenen Stoffe aus 6400 C.C. roher Naphta hat sich Folgendes ergeben. Es waren ungefähr davon

0,8 p.C. Amylen und Amylhydrür,
2,8 „ Caproylhydrür,
3,1 „ Benzol,
4,7 „ Oenanthylen,
7,6 „ Oenanthylhydrür,
6,9 „ Toluol,
12,5 „ Caprylen und Caprylhydrür,
13,3 „ Xylol,
7,8 „ Pelargonen,
23,5 „ Isocumol und Rutylen,
10,2 „ Margarylen,
3,1 „ Laurylen.

Diese Zahlen beziehen sich jedoch nur auf die in den bestimmten Temperaturen angesammelten grösseren Mengen Destillats, nicht auf die dazwischen liegenden zahlreichen kleinen Fractionen. Auch sollen sie nur annähernd die relativen Mengen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe andeuten.

LXVIII.

Untersuchung des Rangoon-Erdöls.

Trotz der wenig ermuthigenden Angaben Warren de la Rue's und H. Müller's (dies. Journ. 70, 300) haben es doch M. Warren und H. Storer von Neuem unternommen, durch fractionirte Destillation die flüssigen Antheile der Rangoon-Naphtha zu trennen (Mem. of the Americ. Acad. IX, p. 208).

Sie bedienten sich dabei des Verfahrens mit heissem Kühlrohr (dies. Journ. 98, 285) und bezogen den Rangoon-Theer aus authentischer Quelle von Price et Comp. in London. Die dicke fettige Masse wurde erst bei 30—33° leicht flüssig, sah gelblichgrün aus und roch nicht unangenehm. Bei 29° hatte sie spec. Gew. = 0,875.

Zuvörderst destillirten die Vff. aus kupfernen Retorten, ohne heisses Kühlrohr einzuschalten, bei 270—300° etwa 30 p.C. des rohen Materials ab, und fractionirten diess Destillat nachher in dem Apparat mit heissem Kühlrohr, indem sie anfangs von 10 zu 10 Graden, dann von 5 zu 5, von 2 zu 2 und endlich für jeden Grad die Vorlage wechselten.

Nachdem die verschiedenen Producte von bestimmten Siedepunkten oder in Ermangelung dessen von eng begrenzten Intervallen gesammelt waren, ergaben sich 7 Antheile, die zwischen 170 und 250° übergegangen waren. Das unter 170° Uebergegangene betrug zu wenig, um es genauer zu untersuchen.

Die verschiedenen Antheile wurden keiner weiteren chemischen Behandlung unterworfen, als der Destillation über Natrium.

Bei 170—176° gewannen sie *Rutylen*, $C_{20}H_{20}$, von 0,823 spec. Gew. bei 0° und 5,806 Dampfdichte (ber. 4,841).

Bei 187° ergab sich ein Kohlenwasserstoff, C_nH_n, von 0,8356 spec. Gew. bei 0°.

Margarylen, $C_{22}H_{22}$, von 0,8398 spec. Gew. bei 0° und 5,478 Dampfdichte (ber. 5,325) erhielten sie aus dem Antheil von 186—193°. Sein corrig. Siedepunkt ist 195,9°.

Laurylen, $C_{24}H_{24}$, befand sich in den 3 Theilen von 208,3,

214,6 und 219,5°, es war durch Naphthalin verunreinigt, und gab daher in der Analyse nicht gut stimmende Zahlen. Die Dampfdichte betrug 5,980—6,051, das spec. Gew. bei 0° = 0,8654, 0,8548 und 0,8453.

Während des Winters krystallisirt aus den Destillationsproducten des Rangoon-Theers von 208° Siedepunkt, eine reichliche Menge *Naphthalin* aus, während die anderen Antheile nichts absetzten, selbst nicht in Frostmischungen. Analyse und Schmelzpunkt (74°) geben Sicherheit für die Identität des Naphthalins.

Cocinylen, $C_{26}H_{26}$, fand sich in der Fraction von 226 bis 234° und zwar speciell in dem Theile von 230—231° (corrig. 232,75°). Spec. Gew. 0,8445 bei 0°. Dampfdichte 6,4225 (ber. 6,2940).

Von den flüchtigeren Antheilen haben die Vff. so gut es bei der geringen Menge Substanz anging, Proben genommen und analysirt. Das Resultat war, dass

das Flüchtigste, zwischen 98—109° siedende, sowie das nächste Destillat zwischen 121—123° höchst wahrscheinlich aus Oenanthyl- und Capryl-Hydrüren bestand, verunreinigt mit Toluol oder Kohlenwasserstoffen, C_nH_n. Die Fraction 142—144° schien ein Gemisch von den vorigen Hydrüren mit Xylol und C_nH_n. Die Fraction 151—153,7° schien Pelargonylhydrür und die von 154—173,8° Pelargonen und etwas Isocumol zu enthalten.

LXIX.

Ueber das Binitronaphtol.

Von

C. A. Martius.

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Aug. 1867.)

Schon vor längerer Zeit beschrieb ich in Gemeinschaft mit P. Griess eine Reihe von Verbindungen, welche sich durch Reduction des Binitronaphtols, $C_{10}H_6(NO_2)_2O$, bilden und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 375.

die gewisses Interesse besitzen, insofern das Endglied dieser Reihe mit dem Alizarin isomer ist. Meine Versuche über die Bildungsweise und die Eigenschaften des Binitronaphtols waren damals noch nicht zum Abschlusse gelangt, und ich hatte deshalb unterlassen, auf eine genaue Beschreibung der Verbindung einzugehen. Inzwischen ist es mir gelungen, die Darstellungsmethode des Binitronaphtols sehr zu vereinfachen und dasselbe für die Zwecke der Färberei nutzbar zu machen.

Bekanntlich bildet sich bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf saure und verdünnte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol. Wird nun eine solche Lösung von chlorwasserstoffsaurem Diazonaphtol nach Zusatz von Salpetersäure zum Kochen erhitzt, so tritt unter Stickgasentwiklung eine heftige Reaction ein und es scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe nadelförmige Krystalle ab, welche zum grössten Theil aus Binitronaphtol bestehen.

Nachstehende Umsetzungsgleichungen versinnlichen die Bildung der Verbindung:

$$\underbrace{C_{10}H_9N,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Naphtylamin}} + \underbrace{NHO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{C_{10}H_6N_2,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

$$\underbrace{C_{10}H_6N_2,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_{10}H_8O}_{\text{Naphtol}} + \underbrace{N_2}_{\text{Stickstoff}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}}.$$

$$\underbrace{C_{10}H_8O}_{\text{Naphtol}} + \underbrace{2NHO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{C_{10}H_6(NO_2)_2O}_{\text{Binitronaphtol}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

Das durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf chlorwasserstoffsaures Naphtylamin gebildete Diazonaphtol spaltet sich beim Erhitzen in wässriger Lösung in Stickstoff und Naphtol, welch letzteres in Gegenwart von freier Salpetersäure sofort in die Binitroverbindung übergeführt wird. Die Bildung von Binitronaphtol aus Naphtylamin im Sinne obiger Gleichungen verläuft ganz glatt und ohne Auftreten irgend welcher Neben- oder Zwischenproducte, wenn man dabei in folgender Weise verfährt.

Man setzt zu einer sauren verdünnten Lösung von chlor-

wasserstoffsaurem Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit, bis eine Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschrothen Niederschlag (von Diazoamidonaphtol) erzeugt. Sobald die Umwandlung des Naphtylamins in Diazonaphtol vollständig eingetreten ist, setzt man die nöthige Menge Salpetersäure zu der Lösung und erwärmt darauf allmählich zum Kochen. Schon bei etwa 50° C. beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwicklung, und allmählich scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Massen feiner gelber Krystalle ab, die sich schaumartig zusammenballen. Das auf diese Weise gewonnene Binitronaphtol ist häufig frei von fremdartigen Beimischungen, daher ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um es vollständig rein zu erhalten. In den meisten Fällen jedoch thut man besser, das Binitronaphtol durch Auflösen in Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren des Ammoniaksalzes zu reinigen.

Das Binitronaphtol ist beinahe unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit den Wasserdämpfen lässt es sich nicht verflüchtigen, beim Erkalten einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen citrongelben Nadeln ab, beim langsamen Verdampfen einer alkoholischen Lösung erhält man etwas grössere nadelförmige Krystalle. Von kalter Salpetersäure wird es ohne Zersetzung gelöst, bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure aber unter Bildung von Oxalsäure und Phtalsäure zersetzt. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die Verbindung durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in eine Trinitroverbindung überzuführen.

Das Binitronaphtol ist eine starke Säure und treibt aus den Carbonaten die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus, seine Salze lassen sich durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Basen oder deren Carbonaten, sowie durch doppelte Zersetzung darstellen; sie besitzen eine orange bis mennigrothe Farbe, sind löslich in Wasser und theilweise auch in Alkohol.

Durch Reductionsmittel wird das Binitronaphtol in die von mir und P. Griess a. a. O. beschriebene basische Verbindung: $C_{10}H_6(NH_2)_2O$ übergeführt.

Das *Ammoniaksalz* dient, wie schon erwähnt, zur Reinigung der rohen Säure. Zu dem Zweck wird diese in verdünntem Ammoniak gelöst und die heiss filtrirte Lösung durch eine concentrirte Salmiaklösung gefällt. Man erhält das Ammoniaksalz in Form eines schönen orangefarbenen Niederschlags. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser schiesst es in dünnen nadelförmigen Krystallen an, welche 1 Aeq. Krystallysationswasser enthalten, das sie erst bei 110° vollständig verlieren. Die entsprechenden *Kalium-* und *Natrium*verbindungen lassen sich leicht darstellen und gleichen vollständig dem Ammoniumsalz.

Das *Calciumsalz*, $C_{10}H_5(NO_2)_2CaO + 3H_2O$, wurde erhalten durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer heissen Lösung des Ammoniumsalzes. Es bildet lange orangegelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser und enthält 3 Aeq. Krystallisationswasser, die es bei 120° vollständig verliert. Das wasserfreie Salz besitzt eine zinnoberrothe Farbe.

Das *Baryumsalz*. Chlorbaryum erzeugt in einer kalten Lösung des Ammoniumsalzes einen orangegelben Niederschlag. Werden verdünnte und heisse Lösungen der Salze gemischt, so scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz krystallinisch aus. Auch durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat lässt sich das Salz bereiten. Es bildet orangegelbe gefiederte Nadeln, ziemlich löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei 120° verliert es seine $1^1/_2$ Aeq. Krystallisationswasser und wird dabei ebenfalls zinnoberroth. Wird das wasserhaltige Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser gekocht, so scheidet sich das wasserfreie Salz am Boden des Gefässes als mennigfarbiges Krystallmehl ab.

Das *Strontiansalz*, $C_{10}H_5(NO_2)_2SrO + 1^1/_2$ Aq. wurde dargestellt gleich dem Baryumsalz und verhält sich diesem ganz ähnlich.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_5(NO_2)_2AgO$. Die Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt in einer Lösung der Ammoniumverbindung einen zinnoberrothen flockigen Niederschlag, der im Ueberschuss von Ammoniak löslich ist. Wird eine heisse ammoniakalische Lösung zur Krystallisation gestellt, so schei-

den sich beim Erkalten schöne Krystalle der Argentammoniumverbindung aus.

Der *Aethyläther*, $C_{10}H_5(NO_2)_2(C_2H_5)O$, bildet sich leicht, wenn das Silbersalz mit einem Ueberschuss von Jodäthyl längere Zeit in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° digerirt wird. Die Reaction, welche gewöhnlich schon in der Kälte beginnt, wird im Wasserbade in wenigen Stunden beendet. Man hat darauf nur den Ueberschuss des Jodäthyls abzudestilliren und den Rückstand mit kochendem Alkohol zu behandeln, in welchem sich der Aether löst. Aus der alkoholischen Lösung scheidet er sich in langen gelben Nadeln ab, welche bei 88° C. schmelzen und unlöslich in kochendem Wasser sind.

Das Binitronaphtol ist einer der schönsten und zugleich ächtesten gelben Farbstoffe; es färbt Wolle und Seide ohne Hülfe einer Beize in allen Schattirungen vom hellen Citronengelb bis tief Goldgelb.

Die Herren Roberts, Dale u. Co. in Manchester, in deren Fabrik ich Gelegenheit hatte, das Binitronaphtol zuerst im Grossen zu bereiten und in deren Händen gegenwärtig die Patente für diesen Farbstoff in England und Frankreich sind, sowie die Herrn F. Bayer u. Co. in Barmen stellen das Binitronaphtol nach der von mir beschriebenen Methode jetzt fabrikmässig dar.

Der Farbstoff findet eine nicht unbedeutende Verwendung in der Wollenfärberei sowie bei Wollen- und Teppichdruck, die darin erzeugten Farben zeichnen sich durch eine sehr brillante goldgelbe Nüance aus, abweichend von der Pikrinsäure, welche immer mehr grünlich gelbe Nüancen liefert.

Die Färbekraft des Binitronaphtols ist ausserordentlich bedeutend; man kann in der That mit einem Kilo des trocknen Natron- oder Kalksalzes, in welcher Form die Farbe gegenwärtig hauptsächlich in den Handel gebracht wird, gegen 200 Kilo Wolle noch in schönem Gelb ausfärben.

Das Binitronaphtol ist isomer mit einer Nitrosäure die im unreinen Zustande schon vor längerer Zeit durch Herrn Müller u. Co. in Basel versuchsweise als gelber Farbstoff in den Handel gebracht wurde und deren Darstellung in Eng-

land durch E. Newton*), in Frankreich durch Knab**) patentirt wurde.

Nach den Patenten erhält man diese Säure, indem man Naphtalin einige Zeit in der Wärme mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, behandelt, und die von der Mutterlauge getrennte Krystallmasse mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit kocht, wonach aus der gelben filtrirten ammoniakalischen Lösung durch Säuren ein gelber Farbstoff niederfällt.

Ich kann diese Angabe zum grössten Theile bestätigen, doch ist die Menge der gebildeten Säure eine verhältnissmässig sehr geringe, etwa 3 p.C. vom angewandten Naphtalin, während der grösste Theil des Naphtalins unzersetzt bleibt oder in Nitronaphtalin übergeführt wird.

Diese Säure wurde von einigen für die von Dusart entdeckte Nitroxynaphtalinsäure gehalten. Eine genauere Untersuchung der reinen Substanz zeigte mir aber, dass ihr die gleiche Zusammensetzung wie dem Binitronaphtol zukommt.

In ihren Eigenschaften und den Eigenschaften ihrer Salze unterscheidet sich diese Säure, die ich *Binitronaphtylsäure* nennen will, jedoch wesentlich vom Binitronaphtol. Vor allem ist die Säure weit löslicher in Alkohol wie das Binitronaphtol, auch die Salze sind grösstentheils löslicher in Wasser. Der charakteristische Unterschied aber zwischen beiden Verbindungen besteht in ihrem Verhalten zu Reductionsmitteln. Während nämlich das Binitronaphtol mit Zinn und Salzsäure mit Leichtigkeit die oben erwähnte Amidoverbindung liefert, ist es unmöglich, durch gleiche Behandlung der Binitronaphtylsäure irgend welche definirte Verbindung zu erhalten. Es entsteht eine braune unkrystallisirbare harzige Masse.

*) London Journal of arts 1863, Dec., p. 349.

**) Moniteur scientifique 1865, p. 375.

LXX.

Versuche über die Trennung der Niobsäure von der Titansäure. Analyse des Aeschynits.

Von

Marignac.

(Auszug aus Archiv des scienc. — Bibl. univ. Août 1867.)

Bekanntlich enthalten mehre Mineralien, wie Pyrochlor, Euxenit, Aeschynit, Polykras und selbst alle Columbite neben Niobsäure grössere oder kleinere Mengen Titansäure und es ist bis jetzt nur ein heisser Wunsch der Analytik geblieben, die beiden Säuren scharf von einander zu trennen. Denn die Schmelzung mit saurem Kalisulfat führt nicht zu diesem Ziele, mag man mit H. Rose die Schmelze mit kaltem oder nach Hermann mit heissem Wasser behandeln. Auch die Scheidung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron ist unvollkommen und Hermann's Behauptung von der völligen Unlöslichkeit des titansauren und der Löslichkeit des niobsauren Natrons ist nicht richtig. Doch lässt sich nach diesem Verfahren, wie der Vf. später zeigt, eine Berechnung allenfalls anstellen.

Die beste Trennungsmethode würde sich nach des Vfs. früheren Angaben (dies. Journ. 97, 453) auf die verschiedene Löslichkeit des Kaliumtitanfluorids und Kaliumoxyfluoniobats stützen, wenn sie nur nicht zu langwierig und an kleinen Mengen unausführbar wäre.

Die grössten Uebelstände bei den Trennungsversuchen liegen darin, dass gegenüber gewissen Reagentien, durch welche sich Niobsäure und Titansäure, jede für sich, vollkommen scharf von einauder unterscheiden, die beiden Säuren im Gemenge mit einander ganz anders verhalten. Eine schwefelsaure Lösung der Titansäure bleibt klar, bis sie auf das 6fache Gewicht mit Wasser verdünnt wird, eine ebensolche der Niobsäure trübt sich schon bei Zusatz eines gleichen Gewichts Wasser. Aber wenn man zur klaren schwefelsauren Niobsäure etwa eben so viel Titansäure hinzusetzt, so muss

man um das 5—6fache verdünnen, ehe Trübung eintritt; sie verhält sich also wie eine Lösung von reiner Titansäure. Ferner: Titansäure mit kohlensaurem Kali geschmolzen und nachher mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, bildet bei 40—50° eine vollständige und klare Lösung; Niobsäure mit Kalicarbonat geschmolzen, löst sich völlig in Wasser und schlägt sich bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei 50° völlig wieder nieder; wenn aber beide Säuren gemengt so behandelt werden, erhält man je nach der relativen Menge derselben äusserst abweichende Resultate, indem bei Behandluug der Schmelze mit blossem Wasser viel Niobsäure unlöslich bleibt und bei Behandlung mit Schwefelsäure eine stark titanhaltige Niobsäure hinterbleibt.

Wenn man Gemenge, die 45 p.C. Titansäure enthalten, mit dem fünffachen Gewicht kohlensauren Natrons schmilzt, so erhält man beim Auslaugen mit Wasser einen Rückstand, der gerade die 45 Th. Säure enthält, aber diese bestehen mindestens aus 25 p.C. Niobsäure und die wässerige Lösung enthält mindestens 25 p.C. Titansäure. Obwohl also auf diese Weise eiue Trennung der beiden Säuren nicht möglich ist, so hat doch der Vf. durch eine grosse Reihe von Versuchen ermittelt, in welchem Verhältniss bei Mischungen bekannter Zusammensetzung die Säuren im unlöslichen Theile zu einander stehen, und hat darauf sich stützend, eine Tabelle entworfen, in welcher man aus den Gewichtsprocenten der in Lösung gegangenen Säure das Gewicht der entsprechenden Niobsäure ersehen kann — mit einem Fehler, der selten 5 p.C. erreichen wird, vorausgesetzt, dass man unter stets gleichen Bedingungen arbeitet.

Das Verfahren ist dieses: man schmilzt ein gegebenes Gewicht A der beiden Säuren (etwa $^1/_2$ Grm.) mit dem fünffachen kohlensauren Natron anfangs gelinde, dann im Gasgebläse, trägt die Schmelze in das 1000fache (von der Säure) Gewicht Wasser und kocht 10 Minuten. Nach 2 Tagen, wenn völlige Klärung eingetreten, wird filtrirt, der Rückstand (I) gewaschen, bis er nur blos Natron abgiebt, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, gekocht und dann mit Ammoniak

geprüft, ob alle Säure gefallen. Der so erhaltene Niederschlag (II) wird geglüht und gewogen. Den Gehalt des Rückstands (I) an Säure erfährt man aus seinem Gehalt an Alkali, welcher = (I) + (II) — A ist.

Die Versuche des Vfs. erstreckten sich auf Gemenge von 10—87 p.C. Titansäure und lehrten, dass die Zusammensetzung des unlöslichen Rückstands mit der des Gemenges, welches analysirt wurde, schwankte, dass man jedoch den Rückstand als ein Gemisch von $Na_2\Theta(Ti\Theta_2)_5$ und $Na_2\Theta Nb_2\Theta_5$ ansehen kann.

Die Tabelle lautet so:

Das analysirte Gemisch enthielt		Betrag von		Procentiger Gehalt des Gemisches an Niobsäure, berechnet aus der gelöst gewesenen Säure (II)	
$Ti\Theta_2$	$Nb_2\Theta_5$	(I.)	(II.)		
0	100	1,48	98,80	100	98,8
10,04	89,96	3,48	97,54	90	97,5
21,38	78,62	12,02	90,63	84	95
22,61	77,39	10,91	90,84	76,9	90
29,94	70,06	20,58	82,53	72,3	85
33,72	66,28	29,33	76,21	68,4	80
38,94	61,06	37,32	68,35	65,1	75
43,40	56,60	52,60	55,20	62,3	70
44,17	55,83	50,45	57,17	59,8	65
46,82	53,18	60,17	48,30	57,5	60
47,79	52,21	68,18	41,76	55,5	55
50,45	49,55	68,18	36,20	53,8	50
54,05	45,95	85,42	26,11	52,3	45
63,71	36,29	103,30	9,89	50,9	40
64,19	35,81	105,33	9,33	49,5	35
64,21	35,79	100,96	11,22	47,8	30
69,19	30,81	110,41	4,34	45,9	25
72,92	27,08	108,10	6,61	43,4	20
78,92	21,08	111,13	1,79	40,4	15
81,14	18,86	114,14	2,29	36,3	10
86,96	13,04	112,82	1,49	30,0	5
100,00	0	114,81	0,95	21,5	2,5
				0	0,7

Eine ebenfalls ziemlich gute Bestimmungsmethode fand der Vf. in der Ermittelung der Titansäure des Gemenges nach dem Verfahren von Pisani. Es werden zu diesem Zweck die beiden Säuren in die löslichen Kaliumfluorüre verwandelt, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Zink behandelt und das ent-

standene Titansesquichlorür durch übermangansaures Kali in Titansäure übergeführt. Wenn gewisse im Original angegebene Vorsichtsmaassregeln bezüglich der Verdünnung und der nothwendigen Manipulationen beobachtet werden, so liefert diess Verfahren gute Resultate; aber sie ist doch unsicher, weil bisweilen nicht alle Titansäure oder schon etwas Niobsäure reducirt wird.

Bei dieser Gelegenheit beobachtete der Vf., dass die Niobsäure durch Zink zu blauem Oxyd reducirt wird, wenn die Lösung so wenig überschüssige Salzsäure als möglich enthält, dagegen zu braunem Oxyd in sehr saurer Lösung. Das blaue Oxyd ist sehr unbeständig, das braune scheint die etwas unwahrscheinliche Zusammensetzung Nb_3O_5 zu haben.

Nach diesen Vorversuchen begab sich der Vf. an die Analyse des Aeschynits. Zuerst wurden die Krystalle gröblich zertrümmert und mit der Lupe durchmustert und ausgelesen, um nichts von Gangart darin zu haben. Darauf wurde das graubraune feine Pulver von 5,23 spec. Gew., welches stark geglüht, 1,05—1,10 p.C. Wasser verlor, mit Kalibisulfat aufzuschliessen versucht.

Da aber dieses Verfahren bei Anwesenheit von Titansäure sich sehr unzweckmässig erwies, wurde das Mineral mit saurem Fluorkalium aufgeschlossen, mit flusssaurem Wasser behandelt und die Lösung vom Ungelösten getrennt. Alle Säuren und die löslichen Fluormetalle gingen in Lösung und ungelöst blieben die Erdfluorüre und ein sehr schwer lösliches Doppelsalz von Kaliumeisenfluorür, von dem sich nur ein wenig in die Lösung begeben hatte.

Die Erdfluorüre enthielten Thorium, Cerium, Lanthan, Didym, Yttrium und Calcium. Sie wurden mit Schwefelsäure abgeraucht, der in Wasser völlig gelöste Rückstand hinreichend verdünnt, mit Ammoniak gefällt, wobei nur Kalk in Lösung blieb; Magnesia war abwesend. Der Ammoniakniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, nahezu zur Trockne verdampft, mit Wasser verdünnt und mit oxalsaurem Ammon gefällt. Dabei blieb das Eisen in Lösung. Die Oxalate wurden geglüht, gewogen und hierauf mit Kalibisulfat geschmolzen, in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit

Kalisulfat gesättigt. Den entstandenen Niederschlag trennte man von dem gelöst gebliebenen Yttererdesulfat, löste ihn in salzsaurem kochenden Wasser und schlug die Lösung durch Kalilauge nieder. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, zur Trockne gedampft, wieder in Wasser gelöst und kochend mit unterschwefligsaurem Natron behandelt, um die Thorerde zu fällen (was aber nach Hermann nicht ganz vollständig gelingt). Aus dem Filtrat wurden Cer, Lanthan und Didym gleichzeitig durch Kalilauge gefällt, gewogen und dann approximativ mittelst Salpetersäure eine Trennung des Cers vorgenommen.

Die flusssaure Lösung der Säuren gab beim Verdampfen ein wenig Kaliumeisenfluorür und dann getrennt nach vorgängiger Zersetzung durch Schwefelsäure mit Salpetersäure ein wenig Erden (Cer etc.). Bei Einleiten von Schwefelwasserstoff schlug sich etwas Schwefelzinn nieder, welches geröstet und gewogen wurde. Das mit Schwefelsäure zur Trockne verdampfte Filtrat wurde mit Wasser gekocht, dem zur Lösung von einer Spur Eisen schweflige Säure zugesetzt war. Die ausgeschiedenen Metallsäuren sammelte man auf dem Filtrum und erhielt noch eine Kleinigkeit derselben durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron zum Filtrat.

Nachstehendes sind die Zahlen aus 4 Analysen, die gut unter einander stimmten und daneben steht Hermann's Analyse.

		Hermann
Metallsäuren	51,45	47,35
Zinnsäure	0,18	—
Thorerde	15,75	22,91
Ceroxydul	18,94	15,96
Lanthan- und Didymoxyd .	5,60	
Yttererde	1,12	5,30
Eisenoxydul	3,17	6,00
Kalkerde	2,75	1,50
Glühverlust	1,07	1,70

Die abgeschiedenen Metallsäuren, deren spec. Gew. = 4,265 war, wurden nach den beiden oben angeführten Methoden: Schmelzen mit kohlensaurem Natron etc. und Titrirung des durch Zink in den Fluorüren reducirten Titansesquichlorür mittelst übermangansauren Kalis geprüft und es ergab sich

nach ersterem Verfahren ein Gehalt von 56,3 p.C. Niobsäure, nach letzterem ein Gehalt von 39,8—41,6 p.C. Titansäure und zwar in den einzelnen Proben

					Ungefähre Proportion
Niobsäure	. 55,6	56,3	60,2	58,4	2 Aeq.
Titansäure	. 44,4	43,7	39,8	41,6	5 „

Wenn man den in den früheren (l. c.) Mittheilungen des Vfs. bei der Analyse des Euxenits angegebenen Verlust an Säuren (7,2 p.C.) auf Niobsäure schlägt, so stellt sich eine ganz gleiche Relation der beiden wie im Aeschynit heraus, und man könnte beiden die Formel $5R\Theta TiO_2 + 2(2R\Theta . Nb_2\Theta_5)$.

Dass die aus dem Aeschynit abgeschiedenen Metallsäuren wirklich aus Titan- und Niobsäure bestanden, hat der Vf. zum Schluss auch durch ihre Umwandlung in die krystallisirten isomorphen Kaliumfluorüre dargethan. Durch successive Concentrationen der Lösung erhielt er fünf Anschüsse rhomboidaler Blätter, von denen die erste Parthie die Zusammensetzung des Fluotitanats mit der Löslichkeit $^1/_{80}$, die zweite die Formel des Fluoxyniobats mit der Löslichkeit $^1/_{13}$ besass. In Uebereinstimmung damit lieferten die beiden ersteren mit Zink die rosaviolette Farbe der Titanverbindung, die 3 letzteren Anschüsse die rein blaue Farbe der Niobverbindung.

Endlich wurden diese beiden Säuren aus dem Aeschynit, nachdem sie in Kaliumfluorüre verwandelt, aus überschüssiger Flusssäure krystallisirt, wodurch das Fluoxyniobat in Fluoniobat übergeht, und liefert dann die beiden durch verschiedene Löslichkeit und verschiedene Krystallgestalt charakterisirten Doppelfluorüre, von denen das Fluotitanat als viel schwerer löslich sich zuerst und zwar sehr rein ausschied, während das Fluoniobat zuletzt in Warzen nadelförmiger Krystalle anschoss und durch erneutes Lösen in Wasser leicht in Fluoxyniobat sich umwandelte. Die Analyse ergab, dass das erstere Salz bei der Zersetzung mit Schwefelsäure 33,51 bis 32,83 p.C. Metallsäure und 71,67 bis 72,30 p.C. Kalisulfat liefert, die Rechnung für das Fluotitanat fordert 33,61 TiO_2 und 72,20 K_2SO_4. Die abgeschiedene Säure färbt sich mit

Zinn und Salzsäure rosaviolett und gab mit Soda geschmolzen ein fast ganz in Wasser unlösliches Salz.

Das zweite Salz eben so behandelt, gab 61,55 p.C. Metallsäure und 47,24 p.C. Kalisulfat, das Fluoxyniobat hat die theoretische Zusammensetzung 61,48 p.C. Säure und 47,35 p.C. Kalisulfat. Die abgeschiedene Säure von 4,526 spec. Gew. gab mit Soda geschmolzen ein in Wasser völlig lösliches Salz.

Aus allem Bisherigen ergiebt sich, dass Hermann mit Unrecht in den Säuren des Aeschynits ein besonderes Radical, das Ilmenium, annahm. In der That verhält sich ein Gemisch von Titan- und Niobsäure, namentlich wenn erstere wie im Aeschynit überwiegt, ganz anders als jede der beiden Säuren für sich. Auf die braune Reaction mit Zinn und Salzsäure hätte sich Hermann nicht stützen sollen, denn einerseits hat schon v. Kobell unter diesen Umständen eine blaue Farbe bekommen, andererseits ist jene Reaction, weil von der Concentration der Salzsäure abhängig, äusserst schwankend. Und das Verfahren Hermann's, den Aeschynit mit Natroncarbonat aufzuschliessen, war gerade geeignet, in die Lösung ein Gemenge von Niob- und Titansäure zu bekommen.

LXXI.

Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, die in gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind.

Zur genaueren Ermittlung des Eisenoxyduls in unlöslichen Silicaten schlägt J. Cooke (Sillim. Journ. **44**, Nov. 1867) eine vermeintlich neue Methode vor, da er dasselbe von Werther (dies. Journ. **91**, 324) zuerst empfohlene Verfahren nicht zu kennen scheint. Die Ausführung seiner Methode ist nur viel umständlicher als die Werther's, und giebt nur eine scheinbare Sicherheit gegen die Wiederoxydation des Eisenoxyduls. Denn während Werther nach vollendeter Zersetzung des Minerals sofort den Kohlensäurestrom innerhalb der Lösung des Minerals entwickelt, unterbricht der Vf. gerade zu dieser Zeit denselben und giesst die Lösung

in ein Becherglas um, in welchem dann titrirt wird. Dieses Umgiessen gerade ist die gefährlichste Operation und vernichtet möglicher Weise alle früher getroffenen Vorsichtsmassregeln, wenigstens die moralische Ueberzeugung.

Das Verfahren des Vf. ist kurz folgendes: Ein kupfernes kleines Wasserbad wird mit 3 Röhren versehen, von denen die eine unten wenig über dem Boden einmündet und mit einer Mariotte'schen mit Wasser gefüllten Flasche in Verbindung steht, die beiden andern aber etwas unter dem Rande einmünden; von den letzteren steht die eine mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat in Verbindung die andere, dient nur als Wasserabflussrohr. In dem Deckel des Wasserbades nahe am Rande ist eine ringsum laufende Rinne angebracht, welche Wasser enthält und einen umgekehrt aufgestellten (die Spitze nach oben gekehrten) Trichter trägt. Um diese Rinne stets während der Digestion voll Wasser zu halten, was durch das beim Kochen verspritztende Wasser bewerkstelligt werden soll, muss das Wasserbad fortdauernd nahezu voll sein und diese Bedingung erfüllt die Mariotte'sche Flasche.

Der Platintiegel, mit Schwefelsäure von 1,5 spec. Gew., dem gepulverten Mineral und der nöthigen Menge Flusssäure beschickt, steht in einer Oeffnung mitten im Deckel des Wasserbades. Zuerst wird, nachdem alle Theile an ihrem Platz sind, der Kohlensäureapparat in Thätigkeit gesetzt, dann die Flamme unter dem Wasserbad angezündet und der Zufluss aus der Mariotte'schen Flasche durch den Hahn geregelt. Wenn der Inhalt des Tiegels zu einem Kuchen zusammenbackt, so zertheilt man diesen mittelst eines durch die Trichterspitze eingeführten Platindrahts. Schliesslich nach vollendeter Zersetzung und gelöschter Flamme lässt man unter stetigem Kohlensäurestrom aus Mariotte's Flasche einen Strom kalten Wassers langsam das Wasserbad durchlaufen, bis Abkühlung erfolgt ist. Hierauf giesst man den Tiegelinhalt in ein Becherglas, verdünnt mit reinem Wasser bis zu 500 C.C. Volum und titrirt mit übermangansaurem Kali aus. [NB. Der Vf. sagt zwar nicht, dass das Verdünnungswasser zuvor ausgekocht sein muss, aber wir dürfen wohl annehmen, dass er es so hält. Die Red.]

Die Richtigkeit seiner Methode hat der Vf. auf dieselbe Weise wie Werther dadurch geprüft, dass er von demselben Mineral (Aktinotit) mehrere Proben hinter einander machte. Er hat aber auch ausserdem geprüft, was Werther vernachlässigt zu haben scheint, ob nicht durch Anwesenheit der Flusssäure eine Fehlerquelle in die Titrirung gebracht wird. Zu diesem Zweck titrirte er schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, einerseits mit blosser Schwefelsäure versetzt, andererseits gleichzeitig mit reichlicher Menge Flusssäure vermischt. Die verbrauchte Titrirflüssigkeit des Chamäleons war aber in beiden Fällen genau dieselbe.

LXXII.

Die Selenmineralien von Skrikerum.

Die an Selen reichen Mineralien von der Kupfergrube Skrikerum, Provinz Calmar, welche Berzelius zuerst untersucht hat, sind neuerdings von A. E. Nordenskjöld genauer analysirt (Oefvers. af Akad. Förhandl., 1866, No. 10, pag. 361). Bei Durchmusterung der im Reichsmuseum vorhandenen, von Mosander mit dichtem Selenkupfer bezeichneten Stufen, stiess der Vf. auch auf ein neues Mineral, welches durch reichen Thalliumgehalt bemerkenswerth ist. Auch der Eukairit und Berzelianit enthalten ein wenig Thallium. Dass Berzelius und Mosander das letztere Metall in diesen Mineralien nicht entdeckten, ist begreiflich, da sie die schön grüne Farbe vor dem Löthrohr augenscheinlich dem Kupfergehalt zuschrieben.

Eukairit. Kleine undurchsichtige silberweisse bis bleigraue glänzende Körner, theils in eine schwarze serpentinartige Masse eingesprengt, zuweilen Andeutungen von kubischen oder octaëdrischen Flächen darbietend. Härte etwa 2,5, spec. Gew. 7,48 — 7,51. Vor dem Löthrohr sehr leicht zu einer schwarzen glänzenden Kugel schmelzbar, dabei Selengeruch und grüne Flammensäumung.

Die Analyse, bei welcher das Mineral in Salpetersäure

gelöst, das Silber mit Salpetersäure gefällt, das Filtrat mit Kalilauge, um Kupferoxyd zu scheiden, und das Filtrat davon mit schwefelsaurem Natron behandelt wurde, ergab die Zusammensetzung

			Berzelius
Kupfer	24,86	25,83	25,30
Silber	42,57	44,21	42,73
Eisen	0,35	0,36	—
Thallium . . .	Spuren		
Selen	—	32,01	31,97

Diese stimmt mit Berzelius' Zahlen gut überein, wenn man in dessen Analyse 8,9 p.C. fremde Verunreinigungen abzieht und den Verlust als Selen in Rechnung bringt (s. oben). Daher passt seine Formel $\left.\begin{matrix}Cu\\Ag\end{matrix}\right\}Se = CuSe + AgSe$.

Der Eukairit ist bis jetzt nur in Skrikerum und auch hier nur sehr selten gefunden.

Berzelianit. Schwarzes oder schwarzblaues Pulver, eingesprengt in grobkrystallinischem Kalkspath, durchaus unkrystallinisch, selbst in Gestalt von dendritischen Blättern. Reiche Stufen zeigen etwas Metallglanz und auf frischem Bruch silberweisse Farbe, aber bald anlaufend. Spec. Gew. 6,71. Vor dem Löthrohr leicht schmelzbar und die Flamme grün färbend.

Eine vollständige Analyse scheint Berzelius nicht ausgeführt zu haben. Der Vf. fand nach derselben Methode wie beim Eukairit

Kupfer	53,14	52,15
Silber	4,73	8,50
Eisen	0,54	0,35
Thallium	0,38	Spur
Selen	39,85	38,74
	98,64	99,74

stimmt nahezu mit der Formel

$$\left.\begin{matrix}Cu_3\\Ag_9\end{matrix}\right\}Se \text{ oder } 2AgSe + 27CuSe.$$

Der sehr wechselnde Silbergehalt des Minerals rührt vielleicht von einer Beimischung an Eukairit her, und der Thalliumgehalt ist wahrscheinlich zu gering.

Crookesit. Mit diesem Namen belegt der Vf. dem Ent-

decker des Thalliums zu Ehren das neue Mineral, welches Mosander für Selenkupfer gehalten hatte.

Es bildet bleigraue metallglänzende dichte Massen von der Härte des Kupferglanzes und 6,9 spec. Gew., schmilzt äusserst leicht vor dem Löthrohr zu schwarzgrüner Kugel und färbt die Flamme intensiv grün. Es ist unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Salpetersäure.

Die Analyse 1 wurde so angestellt: man fällte zuerst so gut als möglich das Thallium in der concentrirten salpetersauren Lösung durch Salzsäure, zusammen mit dem Silber, wusch mit kaltem Wasser, dann im Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Hierbei fällt der Rest des gelöst gebliebenen Thalliums mit, er muss nach Oxydation und Fällung des Kupferoxyds durch Kali besonders bestimmt werden. Das Thallium wurde als Jodür gewogen. In Analyse 2 schied man die andern Metalle vom Thallium durch Eisen, welches das Thalliumsalz kaum angreift. In Analyse 3 wurde die Zersetzung durch Chlor bewerkstelligt.

Die Analyse ergab:

	1.	2.	3.
Kupfer	46,11	46,55	44,21
Silber	1,44	5,04	5,09
Thallium*) . . .	18,55	16,27	16,89
Eisen	0,63	0,36	1,28
Selen	—	30,86	32,10

In dieser Analyse verhalten sich, wenn man den Silbergehalt zu 3,7 p.C. annimmt, die Aequivalentquotienten von Cu : Tl : Ag : Se = 0,73 : 0,084 : 0,068 : 0,84 d. h. (0,73 + 0,084 + 0,068) 0,882 : 0,84 = 1 : 1, und daraus ergiebt sich die allgemeine Formel (CuTeAg)Se, in welcher die Aequivale von Cu Tl und Ag sich wie 107 : 12 : 10 verhalten.

Bis jetzt sind vom Crookesit nur wenige Stufen auf dem Reichsmuseum, aber bei genauerer Durchsuchung der Halden bei der Grube wird man vielleicht noch mehr finden.

*) Aequivalent = 204.

LXXIII.

Ueber die Entstehung der Salpeter- und Boraxlager in Peru.

Von

Dr. C. Noellner.

In der berg- und hüttenmännischen Zeitung, April u. s. f. 1863 ist von Hugo Beck aus Clausthal, früher Bergingenieur in Potosi, eine Arbeit über das Vorkommen und die Verarbeitung des Natron-Salpeter in dortiger Gegend veröffentlicht worden, welche jeder Fachmann immer wiederholt mit Interesse und Belehrung lesen wird, da sie den Leser ganz in jene Gegenden zu versetzen vermag und den Gegenstand so vielseitig wissenschaftlich beleuchtet, wie es nur nach dem längeren Aufenthalte des Verfassers in jener Gegend, sowie seiner wissenschaftlichen Stellung, möglich war. Nur am Schlusse jener Arbeit ist p. 229 bei Gelegenheit der Frage, wie jene grossen Salpeterlager entstanden sein mögen, nicht die eigene Ansicht des Verfassers selbst, sondern die des deutschen Kaufmanns C. G. Hillinger in Iquique ausgesprochen, wie sie von letzterem im Annuario nacional de Peru en 1860, Lima 1861, veröffentlicht worden war.

Nach dieser Ansicht „verdankt die Entstehung des Salpeters, grossen Ablagerungen von Guano ihren Ursprung, die zur Zeit des Antediluviums die Ufer eines grossen Natron- und Sodasees bedeckt hatten; diese haben später den Guano überschwemmt, wobei dessen Stickstoff mit dem Natron in Verbindung trat, so dass nach Jahrtausenden, wo die Erde und das Gerölle sie bedeckt gehalten haben, der Natron-Salpeter sich bildete."

Das Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorf und Wöhler enthält ebenfalls verschiedene Ansichten über die Entstehung des Salpeters in der Natur, und bei Betrachtung über die Bildung der grossen Salpeterlager in Peru heisst es Bd. 7, p. 109 u. a. wörtlich: „Die zahlreichen Forschungen, welche sich bestrebt haben, die Bildung der salpetersauren Salze, namentlich deren so

mächtiges Auftreten in Peru zu erklären, sind im Ganzen von einem nur geringen Erfolge gekrönt worden, so dass es den Anschein hat, als hätten bei ihrer Bildung uns jetzt unbekannte Verhältnisse obgewaltet."

Von den verschiedenen Ansichten über die Salpeterbildung überhaupt, ist u. a. noch zu erwähnen, dass nach den Untersuchungen von Gay-Lussac, Liebig und Kuhlmann, das Ammoniak als Quelle der Salpeterbildung anzusehen ist, und dass in dies. Journ. **102**, 46 Dr. A. Froehde das salpetrigsaure Ammoniak als Hauptquelle der grossen Salpeterlager in Chili hinstellt, indem Schönbein's ozonisirter Sauerstoff der Luft die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure bedinge.

Es kann nicht meine Absicht sein, die grosse Literatur über diesen Gegenstand hier kritisiren zu wollen; aber es möge mir, der ich ein halbes Menschenalter schon mit der Raffinerie und Umwandlung des Natron-Salpeter in Kali-Salpeter in Fabriken beschäftigt bin, gestattet sein, die Ansichten hier auszusprechen, die sich mir unwillkürlich bei Betrachtung dieses Gegenstandes längst aufdrängten und bei weiteren Erfahrungen nunmehr zur Ueberzeugung geworden sind.

Wenn man zunächst den Erdglobus zur Hand nimmt und sich das Gebiet, worin die Bildung so grosser Lager von Natron-Salpeter stattfand, vorurtheilsfrei besieht, so muss es sogleich auffallen, dass nur in der peruanischen Bucht die Bildung solch grosser Lager stattfand; betrachtet man ferner die hyetographischen Karten zu Humbold's Kosmos, so muss es nicht weniger auffallen, dass gerade dort, wo die Salpeterbildung stattfand, auch regenloses Gebiet ist, und dass, wenn auch anderswo, wie im Innern von Afrika und Asien, regenloses Gebiet sich findet, doch nur in Peru die Salpeterbildung stattfand; ferner muss es auffallen, dass gerade *dort* in Peru eine äusserst sparsame Vegetation sich vorfindet, aus der man so grosse Anhäufungen von Stickstoff nicht herleiten könnte; wollte man aber annehmen, der ozonisirte Sauerstoff der Luft habe die Vereinigung des Stickstoffs der Luft zu Salpetersäure bedingt, so ist schwer einzusehen, warum nicht

unter ganz ähnlichen Verhältnissen auch noch anderswo so grosse Salpeterlager sich gebildet haben sollten.

Wollte man mit Hillinger die Salpeterbildung in Peru als das Product der Oxydation grosser Guanolager ansehen, der bekanntlich doch nur aus den Excrementen der von Seefischen u. s. f. lebenden Seevögel entstanden ist, so ist schwer zu begreifen, wo in diesem Falle die grosse Menge des darin enthaltenen schwerlöslichen phosphorsauren Kalks in jenem regenlosen Gebiete, ohne alle Vegetation, geblieben sein solle, und dass gerade die leicht lösliche, in feuchter Luft sogar zerfliessliche Verbindung als Natron-Salpeter geblieben sei. Zuletzt muss es aber nicht wenig auffallen, dass der natürliche Chilisalpeter jederzeit grosse Mengen von Jod enthält, so dass schon der Geruch und das gelbliche Ansehen des rohen Salpetergesteins das Jod verrathen, namentlich aber die chemische Analyse, die keine empfindlichen Reactionen zu ihren Beweisen erfordert, das Jod in violetten Dämpfen und Krystallen abzudestilliren gestattet, sobald man die rohe Salpetererde mit nur wenig Chlorkalk mengt und mit eben so wenig Essigsäure erwärmt. Wenn die verschiedenen grösseren Steinsalzlager eingedampftem Meerwasser ihren Ursprung verdanken, daher auch die darin abgeschiedenen verschiedenen Salze sich nach ihrer Löslichkeit geschichtet haben und in den zuletzt abgeschiedenen löslichsten Salzen u. a. nur Spuren von Jod enthalten sind, so zeigt diess doch deutlich, dass auch dem Meerwasser allein jene Salpeterlager ihren Ursprung nicht verdanken können, obgleich die unteren Schichten derselben regelmässig aus reinem Kochsalz bestehen.

Alle diese Thatsachen beweisen daher, dass die peruanischen Salpeterlager nicht aus salpetrigsaurem Ammoniak, nicht durch ozonisirten Sauerstoff der Luft und ebensowenig aus Guano und dergleichen entstanden sein können, sondern

dass dieselben den stickstoffhaltigen Jodsammlern, den Seetangen, ihren Ursprung verdanken.

Fragt man, wie so grosse Mengen von Seetangen gerade dorthin gekommen, so wird man auch diess sehr natürlich finden, wenn man die längst bekannte Erfahrung erwägt, dass wenn die Luft über grossen Flächen Festlandes erwärmt und

specifisch leichter wird, solche in die Höhe steigt und dadurch zu vorherrschenden Westwinden in Peru etc. Veranlassung giebt, deren Wirkung sogar noch durch die etwa von 40° südlicher Breite herkommende Meeresströmung unterstützt wird. Traten obige Westwinde auch nur einige Male in Jahrtausenden als heftige Orkane auf und trieben von der ungeheuren Fläche des grossen Oceans kolossale Massen solcher Meeresgebilde von den oft prachtvollsten Formen und Farben, die aber alle stickstoffhaltig sind (d. h. Ammoniakverbindungen enthalten), in jene Bucht von Südamerika, deren Gebiet, wie oben gesagt, regenlos ist und eine sterile Ebene oder hügelig aufgeschwemmtes Land bildet, bis endlich einige Tagereisen landeinwärts nach den Cordilleren hin der Boden mehr und mehr gleichförmig sich erhebt; so musste sich genau eine solche Zone von angeschwemmten Seetangen bilden, wie sie die Salpeterlager in Peru heute darstellen, und aus der von Hugo Beck seinem Aufsatze beigefügten Karte deutlich zu ersehen ist.

Ob jene Gebiete durch vulcanische Einwirkungen, die bekanntlich in dortigen Gegenden besonders thätig sind, später gehoben wurden, oder ob seit jener Zeit die Meeresufer mehr zurücktraten, diess sind Fragen, die hier ganz ausser Betracht kommen; so viel möchte man aber doch mit Bestimmtheit annehmen können, dass das in den unteren Schichten jener Salpeterlager vorkommende reine Kochsalz eingedampftes Seewasser ist, auf welchem die Salpeterschicht durch langsame Oxydation (Verwesung) von Seetangen sich gebildet hat.

Würden die Seetangen vorherrschend Kaliumverbindungen enthalten, so würde sich sogleich Kalisalpeter gebildet haben; da aber diese im kochsalzhaltigen Meere lebenden Pflanzen mehr Natronpflanzen sind, so konnte auch nur Natronsalpeter daraus hervorgehen, der jedoch noch immer so viel Kali enthält, als dem Kaliumgehalt des Meeres und der darin lebenden Tange entspricht, aber erst bei Raffinerie des Natronsalpeters im Grossen deutlicher, ja centnerweise, hervortritt.

Nach dem oben Gesagten ist daher auch nur wenig Aussicht vorhanden, noch ein ähnliches Salpeterlager wie in Peru

auch anderwärts auf der Erde wiederzufinden, da nirgends die Bedingungen so günstig zusammentreffen, wie gerade dort.

Was zuletzt noch das Vorkommen der Boronatrocalcite in jenen Salpeterlagern betrifft, so kann meines Erachtens deren Vorhandensein auch nicht im Geringsten überraschen; denn noch überall, wo Seewasser durch Verdunsten zu grossen Salzlagern Veranlassung gab, finden sich auch borsaure Verbindungen, wie in Segeberg und Lüneburg die Boracite, in Stassfurt die Stassfurtite, in Salzseeen Tibets der Tinkal etc., ja selbst in der hiesigen Salpeterfabrik tritt bei Verarbeitung des Chilisalpeters mit Stassfurter Chlorcalcium in der Mutterlauge ein schwerlösliches krystallisirtes borsaures Salz auf, wie ich bereits vor 2 Jahren in der Zeitschrift für Chemie, 1866, p. 89, nachgewiesen; es muss daher die Borsäure in geringer Menge schon im Seewasser enthalten sein, aber erst beim Verdampfen grösserer Massen scheidet sich neben Kochsalz, Gyps u. s. f. auch die den Localverhältnissen entsprechende borsaure Verbindung mit aus, und man hat nicht nöthig, wie Bischof, Hillinger u. A., zur Verflüchtigung der Borsäure durch vulcanische heisse Wasserdämpfe seine Zuflucht zu nehmen, denn bei Bildung der Salpeterlager möchte nur Seewasser mit seinen darin lebenden Tangen und Luft, aber nichts weniger als Feuer thätig gewesen sein.

Zuletzt möchte es nicht überflüssig sein, hier nur noch einer Erscheinung zu erwähnen, bei deren Unbekanntschaft leicht unnütze Streitigkeiten hervorgerufen werden könnten. Es kommt nämlich in den Werkstätten der Techniker, wie in der Werkstatt der grossen Natur häufig vor, dass die beim Verdampfen aus einer Lösung ausgeschiedenen verschiedenen Salze nicht immer nach dem Grade ihrer Löslichkeit, wie man glauben sollte, sich geordnet finden, sondern dass in den zerfliesslichsten Salzen ein schwerlösliches eingeschlossen ist und umgekehrt. Es geschieht nämlich sehr häufig, dass erst bei einer *gewissen Concentration* in Fabriken bei einem gewissen Siedepunkt die *chemische Vereinigung oder Umlagerung* stattfindet, so dass z. B. in einer Salpeterfabrik es vorkommen kann, dass aus den zerfliesslichen Salzen der Mutterlauge mit einem Male ein sehr schwer lösliches krystallisirtes borsaures

Salz sich abscheidet und aus den Mutterlaugen des rohen Natronsalpeters krystallisirt, ganz zuletzt aber aus der jodhaltigen Mutterlauge mit einem Male nur Kalisalpeter, während doch bei einem Gemenge von reinem Kali- mit Natronsalpeter nur Kalisalpeter zuerst auskrystallisirt. Ebenso enthalten die aus den concentrirten Lösungen zerfliesslichen Salze sich abscheidenden Krystalle meist gar kein oder weniger Krystallwasser, als die aus reiner Lösung desselben Salzes sich bildenden, woraus auch wieder folgt, dass im Winter häufig Krystalle mit grösserem Wassergehalt erhalten werden können, als in der Sommerwärme, bei welcher die Laugen viel concentrirter eingedampft werden müssen, wenn sie krystallisiren sollen.

Es kann nach dem Obengesagten auch nicht mehr auffallen, wenn man in dem einen Salzbergwerk nur Gypskrystalle mit 2 At. Wasser findet, weil die Abscheidung aus mehr reiner Lösung stattfand, während ein anderes Salzbergwerk nur wasserleeren Anhydrit enthält, sobald die Abscheidung aus einer concentrirteren Lösung von Chlorcalcium, Chlormagnesium etc. geschah.

LXXIV.

Chemische Analyse der Ursprungsquelle in Baden bei Wien.

Von

Samuel Kónya.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Redtenbacher.)

(A. d. Sitzungsber. d. Wiener Akad. Juni u. Juli 1867.)

Die Stadt Baden, in Niederösterreich, etwa zwei Meilen von Wien entfernt, liegt in einer Höhe von 672′ über der Meeresfläche an dem östlichen Abhange der cetischen Alpen. Ihre Umgebung besteht vorzüglich aus Alpenkalk, Dolomit und Tegel, aus welchen die heissen Quellen zu Tage treten.

Nach Osann*) waren die Badener Thermen und zwar vorzüglich die Ursprungsquelle schon den Römern im ersten und zweiten Jahrhunderte n. Chr. bekannt und wurden von ihnen zu Bädern benutzt; nachdem die Quellen im dritten Jahrhunderte etwa sehr in Verfall gekommen, findet man ihrer erst wieder um das sechszehnte und siebenzehnte Jahrhundert Erwähnung gethan.

Die Ursprungsquelle entspringt in einem grossen gewölbten Raume, zu dem ein eben solcher ziemlich langer Gang führt, wodurch die Quelle von den äusseren Einflüssen vollkommen abgeschlossen ist.

Die Temperatur der Quelle zeigt sich nach wiederholten Messungen constant 34° C.

Das Wasser der Quelle ist vollkommen klar, riecht stark nach Schwefelwasserstoff und schmeckt hepatisch, es reagirt im frisch geschöpften Zustande schwach sauer, nach dem Kochen alkalisch.

Durch die qualitative Analyse des Wassers wurden als dessen Bestandtheile Kieselsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Lithion nachgewiesen. Durch Nitroprussidnatrium entsteht in dem Wasser die für die Gegenwart von Schwefelalkalien charakteristische blaue Färbung. Mittelst des Spectralapparates liess sich auch noch Strontian nachweisen, jedoch in einer für die quantitative Bestimmung unzureichenden Menge.

Die quantitativen Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile geschahen nach folgenden Methoden:

Für die Bestimmung der gesammten Menge von Kohlensäure wurden gemessene Quantitäten frisch geschöpften Wassers in hermetisch verschliessbaren Flaschen mit einer klaren Lösung von Chlorbaryum in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gemischt, der entstandene Niederschlag nach dem Erwärmen der Gefässe vollständig absetzen gelassen, wiederholt mit siedend heissem destillirten Wasser ausgewaschen, und endlich

*) Physikalisch-medicinische Darstellung der bekannten Heilquellen der vorzüglichsten Länder Europas von Dr. E. Osann, Berlin.

aus demselben im Mohr'schen Kohlensäureapparat die Kohlensäure bestimmt.

Der Gehalt des Wassers an Schwefelwasserstoff und Schwefelalkali wurde durch Titriren mit Jodlösung an der Quelle bestimmt. Zur Controle wurde eine gemessene Wassermenge mit einer sauren Lösung von Chlorcadmium versetzt, das gebildete Schwefelcadmium abfiltrirt und gut ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und die gebildete Schwefelsäure nachher mit Chlorbaryum gefällt.

Die Versuche, welche zur Auffindung unterschwefligsaurer Salze vorgenommen wurden, ergaben ein negatives Resultat.

Die Bestimmung des gebundenen Schwefelwasserstoffes wurde in einer bekannten Menge Wasser durch Titriren mit Jodlösung vorgenommen, nachdem früher durch einen Strom von reinem Wasserstoffgas der freie Schwefelwasserstoff vollständig ausgetrieben war. — Die quantitativen Bestimmungen und Trennungen von Kieselsäure, Schwefelsäure, Eisen und Kalk geschahen nach den allgemein üblichen Methoden, das Chlor wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, nachdem früher aller Schwefelwasserstoff durch Fällen mit schwefelsaurem Kupferoxyd entfernt war. Die Magnesia wurde von den Alkalien mit Aetzbaryt getrennt. Kali und Natron zuerst zusammen als Chlorverbindungen gewogen und dann mit Platinchlorid von einander getrennt. Aus dem Abdampfungsrückstande von 15 Liter Wasser wurde Phosphorsäure, Eisenoxyd und Lithion quantitativ bestimmt, und bei dieser Gelegenheit auch das Strontium spectralanalytisch nachgewiesen.

Um die im Wasser gelöste nicht flüchtige organische Substanz annähernd zu bestimmen, wurde eine gemessene Menge des Wassers mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand bei 140° C. getrocknet, gewogen, geglüht, bis die Salzmasse vollkommen weiss erschien und wieder gewogen, die Differenz bei den Wägungen wurde als verbrannte organische Substanz angenommen.

Als Belege für die Richtigkeit der einzelnen Bestimmun-

gen wurde festgesetzt, wie viel eine gewogene Wassermenge beim Abdampfen fixen Rückstand hinterlässt und wie viel dieser nach dem Behandeln mit Schwefelsäure schwefelsaure Salze giebt.

Die aus der Quelle frei aufsteigenden sowie in Wasser gelösten durch Auskochen erhaltenen Gase, wurden nach den gasvolumetrischen Methoden von Bunsen untersucht.

Das Vorhandensein des Ammoniaks im Wasser konnte auch nach wiederholten Versuchen nach der Methode von Boussingault nicht constatirt werden.

Die Ergebnisse der einzelnen quantitativen Bestimmungen sind schematisch in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Specifisches Gewicht.

Gewicht des leeren Pyknometers	Pyknometer mit dest. Wasser gefüllt	Pyknometer mit dem Wasser der Quelle gefüllt	Specifisches Gewicht	Mittel
23,814	78,432	78,533	1,00184	1,001835
23,814	78,432	78,532	1,00183	

Kohlensäure.

Wassermenge in Grammen	Kohlensäure	Für 10,000 Theile	Mittel
270,92	0,055	2,026	2,044
270,92	0,056	2,063	

Schwefelwasserstoff.

A. *Durch Titriren mit Jodlösung an der Quelle.*

1 C.C. Jodlösung = 0,001506 Grm. Jod.

Wassermenge in Grammen	Verbrauchte Jodlösung	Entspricht SH	Für 10,000 Theile	Mittel
500,9	38,3	0,0772	0,1544	0,1544
500,9	38,3	0,0772	0,1544	
500,9	38,3	0,0772	0,1544	

Schwefelwasserstoff.

B. *Mittelst Chlorcadmium.*

Wassermenge in Grammen	Giebt schwefelsauren Baryt	Entspricht SH	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,115	0,167	0,167	0,165
1001,8	0,113	0,164	0,164	

Gebundener Schwefelwasserstoff.

1 C.C. Jodlösung = 0,00143.

Wassermenge in Grammen	Verbrauchte Jodlösung in C.C.	Entspricht SH für 10,000 Theile	Mittel
500	1,5	0,0057	0,0056
500	1,4	0,0054	

Schwefelsäure.

Wassermenge in Grammen	Giebt schwefelsauren Baryt	Entspricht Schwefelsäure	Für 10,000 Theile	Mittel
500,9	0,950	0,326	6,508	6,498
500,9	0,946	0,325	6,488	

Chlor.

Wassermenge in Grammen	Giebt Chlorsilber	Entspricht Chlor	Für 10,000 Theile	Mittel
500,9	0,674	0,1666	3,326	3,313
500,9	0,669	0,1655	3,304	
500,9	0,671	0,1658	3,310	

Kieselsäure.

Wassermenge in Grammen	Giebt Kieselsäure	Für 10,000 Theile	Mittel
3005,5	0,077	0,256	0,234
1502,7	0,032	0,212	

Eisenoxyd.

Wassermenge in Grammen	Giebt Eisenoxyd	Eisenoxyd	Für 10,000 Theile	Mittel
15027,5	0,012	0,0109	0,007	0,007

Gesammt-Kalk.

Wassermenge in Grammen	Giebt Kalk	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,417	4,17	4,17
1001,8	0,417	4,17	

Kalk, welcher beim Kochen des Wassers gelöst bleibt.

Wassermenge in Grammen	Giebt Kalk	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,313	3,124	3,129
1001,8	0,314	3,134	

Magnesia.

Wassermenge in Grammen	Giebt phosphorsaure Magnesia	Entspricht Magnesia	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,364	0,131	1,297	1,287
1001,8	0,357	0,128	1,277	

Alkalien.

Wassermenge in Grammen	Giebt $KCl+NaCl$	Giebt $KCl,PtCl_2$	Entspricht für 10,000 Theile		Mittel	
			Kali	Natron	Kali	Natron
3005,5	1,443	0,185	0,118	2,442	0,117	2,435
4007,3	1,922	0,243	0,116	2,428		

Lithion.

Wassermenge in Grammen	Giebt phosphorsaures Lithion	Entspricht Lithion	Für 10,000 Theile
15027,5	0,010	0,00390	0,0024

Phosphorsäure.

Wassermenge in Grammen	Giebt phosphorsaure Magnesia	Entspricht Phosphorsäure	Für 10,000 Theile
15027,5	0,006	0,00390	0,002

Organische Substanz.

Wassermenge in Grammen	Glühverlust des bei 140° C. getrockneten Rückstandes	Für 10,000 Theile	Mittel
1001,8	0,055	0,549	0,529
1001,8	0,051	0,509	

Summe der fixen Bestandtheile.

Wassermenge in Grammen	Abdampfrückstand bei 140° C. getrocknet	Als Sulfate gewogen	Für 10,000 Theile			
			Abdampfrückstand	Mittel	Sulfate	Mittel
371,328	0,713	0,768	19,201	19,257	20,682	20,578
344,311	0,665	0,705	19,313		20,475	

Zusammenstellung der Mittelwerthe für 10,000 Theile.

	Ursprungsquelle	Johannisbad	Quelle im Sauerhofe	Frauenquelle *)
Kieselsäure	0,234	0,242	0,357	0,226
Schwefelsäure	6,498	6,082	6,634	6,506
Phosphorsäure	0,002	0,005	—	—
Chlor	3,313	3,152	3,800	3,595
Schwefelwasserstoff, frei	—	0,095	0,125	0,143
„ gebunden	0,0056	0,044		
Eisenoxyd	0,007	0,012	0,0195	0,0007
Thonerde	—	0,003	0,010	0,006
Kalk	4,170	3,964	4,413	4,100
Magnesia	1,287	1,257	1,080	1,331
Kali	0,117	0,224	0,242	0,196
Natron	2,435	2,429	2,736	2,696
Lithion	0,0024	0,006	0,011	0,005
Organische Substanz	0,529	0,864	0,392	4,415
Kohlensäure, gebunden	0,821	0,979	2,130	2,630
„ halbgebunden	0,821	0,979		
„ frei	0,402	0,860		
Summe der fixen Bestandtheile, berechnet	18,739	18,088	19,762	19,304
Specifisches Gewicht	1,0018	1,0017	1,0018	1,0018

*) Es dürfte nicht ohne Interesse sein, die Resultate der Analysen einiger anderer Quellen Badens zum Vergleiche mit der der Ursprungsquelle hier anzuführen, da die Analysen derselben in der letzteren Zeit

Vereinigt man die erhaltenen elektronegativen und elektropositiven Bestandtheile unter Berücksichtigung der nähern chemischen Verwandtschaften und des beim Kochen des Wassers sich abscheidenden kohlensauren Kalks zu Salzverbindungen, so erhält man die in der folgenden Tabelle verzeichneten Salze als Bestandtheile der Ursprungsquelle Badens.

Bestandtheile	In 10,000 Theilen sind enthalten	In einem Wiener Pfunde (= 7680 Grn.) sind enthalten
Schwefelcalcium	0,019	0,0145
Schwefelsaures Kali	0,276	0,2119
„ Natron	5,536	4,2516
„ Lithion	0,007	0,0053
Schwefelsaurer Kalk	5,595	4,2969
Phosphorsaurer Kalk	0,004	0,0031
Chlorcalcium	1,639	1,2587
Chlormagnesium	3,031	2,3278
Kohlensaurer Kalk	1,839	1,4123
Kohlensaure Magnesia	0,023	0,0176
Eisenoxyd	0,007	0,0053
Kieselsäure	0,234	0,1797
Organische Substanz	0,529	0,4062
Kohlensäure, halb gebunden	0,821	0,6305
„ frei	0,402	0,3087
Schwefelwasserstoff	0,1544	0,1285
Summe der fixen Bestandtheile, berechnet	18,739	14,3925
„ „ „ „ gefunden	19,257	14,7993
Als schwefelsaure Salze berechnet	20,053	15,4007
„ „ „ gefunden	20,578	15,8139

Analyse der aus der Quelle aufsteigenden Gase:

Nach der Gasfüllung	58,40 Vol. *)
Nach Absorption des Schwefelwasserstoffs	58,23 „
Nach Absorption der Kohlensäure	55,93 „

Da der Rückstand des Gases nach Absorption der Kohlensäure sich frei von Sauerstoff und verbrennbaren Gasen

ausgeführt wurden. Es folgen daher die Resultate der Analyse des Johannisbades von Herrn Dr. Hidegh, der Quelle im Sauerhofe von den Oberlieutenants Herrn Podzimek und Travnicek und die der Frauenquelle von den Oberlieutenants Herrn Exner und Kortsch.

*) Auf 0° und 1 Meter Druck reducirt.

zeigte, so resultirt als Zusammensetzung dieses Gasgemenges für 100 Theile:

Schwefelwasserstoff	0,20
Kohlensäure	3,94
Stickstoff	95,86
	100,00

Analyse der durch Auskochen des Wassers erhaltenen Gase:

Wassermenge 272 C.C.

Durch Auskochen erhaltenes Gasvolumen . . .	9,17 *)
Nach Absorption des Schwefelwasserstoffs . .	8,82 "
Nach Absorption der Kohlensäure	4,42

Demnach werden aus 10,000 C.C. des Wassers beim Auskochen erhalten:

Schwefelwasserstoff	12,87
Kohlensäure	161,76
Stickstoff	162,50
Zusammen	337,13

LXXV.

Analyse der Emmaquelle zu Gleichenberg in Steiermark.

Von

Prof. Gottlieb.

(Sitzungsber. d. Wien. Akad. Mai 1867.)

Die Emmaquelle entspringt ganz in der Nähe der Constantinsquelle und wurde erst in neuerer Zeit gefasst. Sie fliesst aus einem Glasrohre in eine grosse Marmorschaale, führt keine Gasblasen mit sich und perlt auch nicht. Ihr Geschmack ist angenehm, erfrischend-alkalisch. Bei einer Lufttemperatur von 12,25° C. betrug die Temperatur der Quelle 15,25° C.

Aus dem Mittel von zwei sehr nahe übereinstimmenden Versuchen ergiebt sich das specifische Gewicht der Emmaquelle zu 1,0054.

Die qualitative Analyse wurde mit entsprechend grossen Mengen des Wassers nach bekannten Methoden ausgeführt.

*) Auf 0° und einen Meter Druck reducirt.

Sie wies die Anwesenheit reichlicher Quantitäten von Natron, Kalk, Bittererde, Kohlensäure und Chlor nach, während sich Kali, Lithion, Thonerde, Eisenoxydul, Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure und Jod nur in kleineren Mengen, Manganoxydul, Baryt, Strontian und Salpetersäure endlich aber in unwägbaren aber deutlichen Spuren fanden.

Der bei der quantitativen Analyse eingeschlagene Weg wich im Allgemeinen von dem gewöhnlichen nicht ab. Aus den folgenden Daten ist ersichtlich, in welcher Form die verschiedenen Bestandtheile gewogen wurden.

Bestimmung des Gesammtgehalts an fixen Bestandtheilen.

I. 142,489 Grm. Wasser hinterliessen 0,7181 Grm. bei 180° getrockneten Rückstand, entsprechend 50,397 Theilen auf 10000 Gew.-Theile.

II. 134,0303 Grm. Wasser hinterliessen 0,6757 Grm. bei 180° getrockneten Rückstand, entsprechend 50,414 Th. auf 10000 Gew.-Theile.

10000 Gew.-Theile enthalten demnach im Mittel 50,405 Gew.-Theile an fixen Bestandtheilen.

Der Rückstand II. mit Schwefelsäure zersetzt und nach dem Eindampfen sehr stark geglüht, wog 0,8732 Grm. entsprechend 65,15 Gew.-Theilen auf 10000.

Gesammt-Kohlensäure.

Zur Bestimmung derselben wurde das Wasser mit der nöthigen Vorsicht einer ammoniakalischen Lösung von Chlorbaryum zugesetzt.

I. 203 C.C. = 204,05 Grm. gaben 3,791 Grm. Barytniederschlag.

II. 206 C.C. = 207,06 Grm. gaben 3,8473 Grm. Barytniederschlag. 100 Theile des Barytniederschlags gaben beim Zusammenschmelzen mit Borax 21,78 p.C. Kohlensäure, bei einem zweiten Versuche 21,91 p.C. Kohlensäure, im Mittel also 21,845 p.C. ab, was einer Gesammtmenge an Kohlensäure von 40,5865 Gew.-Th. auf 10000 entspricht.

Schwefelsäure.

I. 1419,7 Grm. gaben 0,205 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,4957 Gew.-Theilen Schwefelsäure auf 10000.

II. 1506,6 Grm. gaben 0,2125 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,4842 Gew.-Theilen Schwefelsäure auf 10000.

Mittel 0,4899 auf 10000.

Kieselsäure.

I. 1506,3 Grm. gaben 0,093 Kieselsäure, entsprechend 0,6174 Gew.-Theilen auf 10000.

II. 3009,5 Grm. gaben 0,187 Kieselsäure, entsprechend 0,6213 Gew.-Theilen auf 10000.

Mittel 0,6193 auf 10000.

Jod.

5997,5 Grm. gaben 0,0018 Grm. Palladium, entsprechend 0,0072 Jod in 10000.

Chlor.

I. 599 Grm. gaben 0,0015 Grm. Silber und 2,4837 Grm. Chlor- und Jodsilber.

II. 560,8 Grm. gaben 0,0044 Grm. Silber und 2,3222 Grm. Chlor- und Jodsilber. Daraus berechnen sich nach Abzug des Jods 10,261 Gew.-Theile Chlor im Mittel auf 10000.

Kohlensaures Eisenoxydul, phosphorsaure Thonerde und Phosphorsäure.

Zur Bestimmung dieser Bestandtheile wurden 10513,3 Grm. Wasser verwendet. Die nach dem Eindampfen mit Salzsäure und Abfiltriren der Kieselsäure erhaltene Flüssigkeit gab auf Zusatz von sehr wenig überschüssigem Ammoniak einen nur schwach gefärbten Niederschlag, dessen Lösung in wenig Salzsäure nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak mit Schwefelammonium versetzt wurde. Das gefällte Eisen wurde als Oxyd gewogen, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand nach Zusatz von etwas Salpeter in einer Platin-

schaale geglüht, in Salzsäure gelöst und daraus die phosphorsaure Thonerde mit Ammoniak, der kleine Rest von Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt.

Das Gewicht des Eisenoxyds betrug 0,034 Grm., entsprechend 0,0464 Gew.-Theilen kohlensauren Eisenoxyduls auf 10000 Gew.-Theile.

Von phosphorsaurer Thonerde wurden erhalten 0,0155 Grm., somit 0,0147 Gew.-Theile auf 10000.

Die pyrophosphorsaure Bittererde wog 0,003 Grm., entsprechend 0,0018 Gew.-Theilen Phosphorsäure auf 10000.

Bittererde.

I. 1432,3 Grm. gaben 0,853 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde, entsprechend 2,1461 Gew.-Theilen Bittererde auf 10000.

II. 1241,5 Grm. gaben 0,7313 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde, entsprechend 2,1227 Gew.-Theilen Bittererde auf 10000.

Mittel 2,1344 in 10000 Gew.-Theilen.

Kalk.

I. 1241,5 Grm. gaben 0,25 Grm. Aetzkalk, entsprechend 2,0137 Gew.-Theilen auf 10000.

II. 1531,5 Grm. gaben 0,3105 Grm. Aetzkalk, entsprechend 2,0273 Gew.-Theilen auf 10000.

Mittel 2,0205 in 10000 Gew.-Theilen.

Bestimmung der gesammten Alkalien als Sulfate.

I. 411,3 Grm. gaben 2,1906 Grm. schwefelsaure Alkalien, entsprechend 53,2572 Gew.-Theilen auf 10000.

II. 429,1 Grm. gaben 2,2897 Grm. schwefelsaure Alkalien, entsprechend 53,373 Gew.-Theilen auf 10000.

Mittel 53,3105 auf 10000 Gew.-Theile.

Kali.

I. 411,3 Grm. lieferten 0,3053 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 7,424 Gew.-Theilen Kaliumplatinchlorid oder 1,4313 Kali auf 10000 Gew.-Theile.

II. 449,3 Grm. lieferten 0,3343 Grm. Kaliumplatinchlorid,

entsprechend 7,4421 Gew.-Theilen Kaliumplatinchlorid oder 1,4347 Kali auf 10000 Gew.-Theile.
Mittel 1,4330 Kali auf 10000 Gew.-Theile.

Lithion.

7918 Grm. gaben 0,021 Grm. phosphorsaures Lithion, entsprechend 0,0103 Gew.-Theilen Lithion auf 10000.

Werden die Bestandtheile der Quelle in der gewöhnlichen Weise, mit Berücksichtigung der stärkeren Affinitäten gruppirt, so ergiebt sich die in folgender Tabelle mitgetheilte Zusammensetzung der Emmaquelle.

Es sind enthalten in

	In 10000 Gew.-Theilen	In einem Wiener-Pfund (7680 Granen)
Kohlensaures Kali	1,2450	0,9561
Kohlensaures Natron	22,4557	17,2460
Kohlensaures Lithion	0,0254	0,0195
Schwefelsaures Kali	1,0665	0,8191
Phosphorsaures Natron	0,0018	0,0014
Kochsalz	16.9080	12,9850
Jodkalium	0,0094	0,0072
Kohlensaurer Kalk	3,6081	2,7711
Kohlensaure Bittererde . . .	4,4822	3,4423
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,0464	0,0356
Phosphorsaure Thonerde . . .	0,0147	0,0112
Kieselsäure	0,6192	0,4755
Summe der fixen Bestandtheile .	50,4824	38,7700
Dazu: halbgebundene Kohlensäure	13,6856	10,5110
freie Kohlensäure	13,2153	10,1489
Summe aller wägbaren Bestandtheile	77,3833	59,4299

Nebst Spuren von Salpetersäure, Baryt, Strontian und Mangan.

Die freie Kohlensäure beträgt bei der Temperatur der Quelle von 15,25° 7131 Vol., auf 10000 Vol. des Wassers.

Die oben angeführte directe Bestimmung der gesammten fixen Bestandtheile, welche 50,4050 Grm. Theile auf 10000 ergab, stimmt mit der Summe der einzeln gewogenen Bestandtheile 50,4825 sehr nahe überein.

Eine weitere Bestätigung der Richtigkeit obiger Daten

liefert die Bestimmung der Bestandtheile als Sulfate, welche, wie oben erwähnt, auf 10000 Gew.-Theile Wasser 65,1500 stark geglühten Rückstand lieferte, während, wenn man alle Salze der Einzelbestimmung auf schwefelsaure Salze umrechnet, das Eisen als Eisenoxyd, die phosphorsaure Thonerde und Kieselsäure als solche in Rechnung bringt 65,2540 Gew.-Theile auf 10000 resultiren.

LXXVI.

Notizen.

1) Bestimmung des Kupfers.

Die Methode, das Kupfer Behufs quantitativer Bestimmung metallisch auszufällen, hat C. Ullgren dahin verbessert, dass er statt das Zink unmittelbar in die Kupferlösung zu bringen, einen kleinen galvanischen Apparat anwendet. (Oefvers. af Akad. Förhandl., 1866, No. 9, p. 217).

Er verfährt in folgender Weise: ein etwa 4 Zoll langes und $^1/_2$ Zoll weites beiderseitig offenes Glasrohr wird an einem Ende mit Rindsblase dicht verbunden, am andern Ende mit einem Kork lose verstopft, durch welchen ein Zinkblechstreifen auf- und abgeschoben werden kann. Das Glasrohr füllt man $^5/_6$ mit Kochsalzlösung. Mit dem Zinkblechstreifen steht ein Platinstreifen in Verbindung, lang genug, um unter eine kleine Platinschaale gelegt werden zu können, in welcher sich die zu zersetzende schwefelsaure Kupferoxydlösung befindet. Letztere ist auf etwa 33 C.C. Wasser mit 1 C.C. $\dot{H}\ddot{S}$ versetzt und enthält selbstverständlich weder Salpetersäure noch ein durch Zink fällbares Metall. Anfangs senkte man den Zinkstreifen nur eben in die Kochsalzlösung ein, später etwas tiefer. Das mit Rindsblase verbundene Ende taucht ein wenig unter die Oberfläche der Kupferlösung und wird in dieser Höhe durch einen Halter festgehalten. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Zersetzung beendet, wenn die Lösung etwa 0,1—0,15 Grm. Kupfer enthält.

Der Vorzug dieser Methode vor der von Fresenius be-

schriebenen ist der, dass alles Kupfer fest an der Platinschaale anhaftet, vorausgesetzt, dass der Strom schwach genug gehalten wurde und dass die Kupferlösung verdünnt genug war. Enthält sie Arsenik, so zeigen sich während der Fällung schwarze Streifen und das ausgefällte Kupfer sieht bronzeartig aus.

Soll in der Kupferlösung Zink bestimmt werden, so bedient man sich statt des Zinkstreifens eines solchen von Kadmium- oder Aluminiumblech. Aehnlich wenn etwa auch Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan anwesend sind und ermittelt werden sollen.

---

2) Regeneration des zur Chlorentwickelung gebrauchten Braunsteins.

Als ein sehr werthvolles Material zur bequemen und schnellen Chlorentwicklung schlägt A. Weldon (The Laboratory, No. 26, Septbr., p. 444) das Product vor, welches man erhält, wenn die nach vollendeter Chlorentwicklung aus Braunstein und Salzsäure resultirende Flüssigkeit (Manganchlorür) mit Kalk gefällt und der Niederschlag darin mit einem Luftstrom eine Zeitlang durchblasen wird. Man lässt dann absetzen, zieht die überstehende Flüssigkeit (Chlorcalcium) ab und hat im Bodensatz ein Material, welches bei Aufguss von Salzsäure leicht Chlor entwickelt.

Der Vf. behauptet, dass diess Material, welches man doch unseren bisherigen Kenntnissen nach für nichts als Manganoxyd halten wird, reichlichere Mengen Chlor als Manganoxyd entwickelt. Demnach müsste es ein Gemisch von Mangansuperoxyd mit Oxyd sein. Nach des Vfs. Angaben verhält es sich etwa wie ein Gemenge von $\ddot{M}n_2\dot{M}n_3$, während das Manganoxyd als $\dot{M}n\ddot{M}n$ angesehen werden kann.

Wenn die Thatsache richtig ist, so leuchtet es ein, dass diess Material vortheilhafter ist, als die Anwendung frischen Braunsteins. Denn letzterer enthält selten mehr als 70 p.C. Superoxyd, bedarf bei seiner Behandlung einen starken Ueberschuss an Salzsäure, da er compact und schwerer angreifbar ist, und entwickelt — seinen Gehalt an 70 p.C. Superoxyd angenommen — aus der angewandten Salzsäure nur $^1/_6$ von

deren Chlorgehalt, während das neue Material — seinen Gehalt zu 60 p.C. Oxyd angenommen — aus der Salzsäure $^1/_3$ ihres Chlorgehalts frei macht. Dazu kommt, dass wenn das erste Mal Manganchlorür gewonnen ist, das Material den Kessel oder Kolben nicht mehr verlässt, also kein Verlust durch Verzettelung stattfindet, und dass die Chlorentwicklung in viel kürzerer Zeit und ohne viel Heizmaterial bewerkstelligt wird.

---

3) Die Allotropien des Arsens.

Ueber diesen Gegenstand, welchen bisher nur Berzelius und Hittorf behandelten, hat A. Bettendorf neue Versuche angestellt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 110.)

Die Thatsache, dass man durch Sublimation das Arsen entweder amorph oder krystallisirt erhalten kann, hat auch der Vf. ausser Zweifel gesetzt und die Bedingungen, unter denen diess geschieht, sind folgende:

Erhitzt man Arsen in raschem Wasserstoffstrom, so setzt sich nahe bei der erhitzten Stelle (hexagonal) krystallisirtes Metall, weiter hinten amorphes schwarzes ab und vorn ist ein hellgelber Rauch, der bald dunkel und schliesslich grau wird.

Das amorphe Arsen erhält man am leichtesten, wenn man Arsengas in eine U Röhre leitet, die sich in einem Oelbade bei 220° befindet. Es bildet sich auch ziemlich reichlich bei gewöhnlicher Sublimation im Wasserstoffstrom und setzt sich dicht hinter dem krystallisirten Theile ab. Dort ist die Temperatur noch nahe bei 210° und diese ist überhaupt zu seiner Entstehung erforderlich. — Das amorphe Arsen ist glasglänzend und schwarz, löst sich in dünnen spröden Schuppen vom Rohr ab, zeigt unter dem Mikroskop als Pulver kleine aneinander gereihte Kügelchen, wie Schwefelblumen, und hat ein spec. Gew. von = 4,71—4,716 bei 14°. Es ist gegen chemische Agentien indifferenter als das krystallisirte, verliert an der Luft seinen Glanz nicht so leicht und wird von verdünnter Salpetersäure schwer angegriffen. Erhitzt man es bis 360°, so geht es in krystallisirtes Arsen über.

Der Vf. überzeugte sich von der Reinheit dieses Arsens

durch Umwandlung einer gewogenen Menge desselben in arsensaures Bleioxyd.

Das krystallisirte Arsen, dessen lebhafter Glanz und sonstige Eigenschaften hinlänglich bekannt sind, untersuchte der Vf. auf sein spec. Gew., über welches die bisherigen Angaben in weiten Grenzen zwischen 5,39 und 5,76 schwanken. Der Vf. fand dafür die Zahlen: 5,728; 5,726; 5,727 bei 14° C.

---

4) Ueber Bromtoluol.

Die Einwirkung des Broms auf Toluol ist nach Beilstein nicht so complicirt wie die des Chlors (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 369). Diess lehren die Versuche Fittig-Glinzan's (dies. Journ. **98**, 53) und Kekulé-Mayer's (dies. Journ. **99**, 136).

Trotz alledem bildet sich bei Einwirkung des Broms auf Toluol nicht blos Bromtoluol, sondern auch Brombenzyl — das zeigen Fittig's Versuche (dies. Journ. **100**, 189) — und wenn man die Einwirkung siedend vor sich gehen lässt, erhält man sogar viel Brombenzyl, aber niemals frei von Bromtoluol. Lässt man dagegen Brom bei Gegenwart von Jod auf Toluol wirken, so bildet sich *nur* Bromtoluol, selbst in der Siedhitze. Die Anwesenheit des Brombenzyls verräth sich stets durch den heftigen Thränenreiz beim Rectificiren des Rohproducts, diese Wirkung hat Bromtoluol nicht.

Durch alkoholisches Ammoniak wird nur Benzylbromid angegriffen, nicht das Bromtoluol. Ebenso wirkt weingeistiges Schwefelkalium.

Es erklärt sich aus diesem Verhalten des Broms gegen Toluol einerseits Cannizzaro's Angabe über den Siedepunkt seines Bromtoluols, andererseits die Beobachtung Fittig's über das Auftreten des Stilbens (= Dibenzyl) bei Zersetzung des Bromtoluols mit Natrium. Das Stilben entstand nicht aus Bromtoluol, sondern aus dem diesem beigemischten Brombenzyl.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1867.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND C—CII.

Die fetten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

A.

Abel, F. A., über die Schiessbaumwolle, 101, 488.

Absorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch schmelzendes Kupfer (Caron) 100, 497.

Aceton aus Propylenoxyd (Linnemann) 100, 380.

Acetylbenzoweinsäureäther (Perkin) 101, 392.

Acetylen, über die Polymeren dess. (Berthelot) 102, 432.

Adhäsion der Gase an der Oberfläche fester Körper (Matteucci) 101, 256.

Aequivalent des Indiums (Winkler) 102, 282; von Kobalt und Nickel (v. Sommaruga) 100, 106; des Tantals, sowie über die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Metalls (Hermann) 100, 385.

Aescigenin (Rochleder) 101, 418; über dass. und einige damit verwandte Stoffe, Caïnein und Chinovin (v. Dems.) 102, 16.

Aescinsäure (v. Dems.) 101, 417.

Aesculus Hippocastanum (v. Dems.) 101, 415; — — und *Pyrus Malus*, über die Stammrinde derselben (v. Dems.) 102, 103.

Aeschynit, Analyse dess. und Trennung der Niobsäure von der Titansäure (Marignac) 102, 448.

Aether und Alkohole, über den Siedepunkt ders. und der entsprechenden Sulfüre und Sulfhydrate (Gentele) 100, 450.

Aether und *Verbindungen*. Dibromorselliusaurer Amyläther (Hesse) 100, 169; Methylsalicylsäure-Aethyläther (Gräbe) 100, 183; Benzyläther (Limpricht) 100, 433; Synthetische Untersuchungen über die Aether (Frankland u. Duppa) 101, 50; Monoacetylglykoläther, monoacetylbutylmilchsaures Aethyloxyd und monobutyrylbutylmilchsaures Aethyloxyd (Gal) 101, 287; Para-Nitrotolylsäure-Aethyläther (Beilstein u. Kreusler) 101, 352; Aetherarten der Orsellinsäure (Stenhouse) 101, 399; Titrirung zusammengesetzter Aetherarten (Wanklyn) 101, 441; Aether der Säuren des Arsen (Crafts) 102, 96; Binitrophenylsaures Aethyl-, Methyl- und Amyloxyd (Grnner) 102, 227; Phenakonsäure-Aether (Carius) 102, 245; sulfotoluolsaurer Aethyläther (Otto u. Ostrop) 102, 254; Aether der Paroxybenzoësäure (Ladenburg) 102, 353.

Aetherarten, zusammengesetzte, Titrirung ders. (Wanklyn) 101, 441.
Aethylaceton (Frankland u. Duppa) 101, 51.
Aethyläthacetoncarbonat (v. Dens.) 101, 51.
Aethylbenzylsulfür (Märker) 100, 444.
Aethyldiäthacetoncarbonat (Frankland u. Duppa) 101, 51.
Aethyldiazobenzolimin (Griess) 101, 79.
Aethyldiazobrombenzolimid (v. Dems.) 101, 84.
Aethyldimethacetoncarbonat (Frankland u. Duppa) 101, 52.
Aethylisopropaceton (v. Dens.) 101, 53.
Aethylisopropacetoncarbonat (v. Dens.) 101, 53.
Aethylmethacetoncarbonat (v. Dens.) 101, 52.
Aethylnitrosalicylsäure (Perkin) 102, 345.
Aethyloxyd, binitrophenylsaures (Gruner) 102, 217.
Aethylparoxybenzoësäure (Ladenburg) 102, 351.
Aethylsalicyl, Methyl-, Di- u. Benzolsalicyl, die Hydrüre ders. (Perkin) 102, 342.
Aethylsalicylhydrüramid (v. Dems.) 102, 345.
Aethylsalidin (v. Dems.) 102, 345.
Aethylxylol u. Methylxylol, über dies. (Fittig u. Ernst) 100, 174.
Aethylxylolschwefelsäure (v. Dens.) 100, 176.
Agriculturchemisches. Gehalt der Baumwollenfaser und einiger Samen an Phosphaten (Calvert) 101, 441; Stickstoffbestimmungen in Düngemitteln u. s. w. (Mène) 101, 442; Einige Bestandtheile des Roggensaamens (Ritthausen) 102, 321; Ueber das hippursaure Eisenoxyd und die Bestimmung der Hippursäure (Salkowski) 102, 327; Ueber die Ursachen der Knochenbrüchigkeit beim Rindvieh (Hoffmann) 101, 129.
Agyraescin (Rochleder) 101, 417.
Aldehyde, aromatische, :: wasserentziehenden Mitteln (Longninine) 102, 58.
Alkalien, zur Prüfung ders. (Debray) 100, 64; — und alkalische Erden, über ein neues ausserordentlich empfindliches Reagens auf dies. (Böttger) 101, 290; schwefelsaure —, die leichte Flüchtigkeit ders. (Bonssingault) 102, 94.
Alkohole und Aether, über den Siedepunkt ders. und der entsprechenden Sulfüre und Sulfhydrate (Gentele) 100, 450.
Alkohole und *Verbindungen*. Diphenylalkohol (Griess) 101, 92; Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern (Siersch) 102, 311; Naphtylalkohol (Griess) 101, 90; über Friedel u. Craft's Siliconony-Alkohol (Gentele) 100, 449; Oxydation des Amylalkohols (Claus) 102, 384.
Allemann, H., Analyse des Sauerbrunnens von Ebriach in Kärnthen, 101, 317.
Allochroit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 478.
Almandin, alkalische Reaction dess. (v. Dems.) 101, 478.

Ameisensäure, Oxydation ders. (Chapmann) 101, 384; Synthese ders. (v. Dems.) 101, 396.
Amidobenzoësäure, gebromte, und gebromte Amidodracylsäure (Beilstein u. Geitner) 100, 172.
Amidodiimidophenol und Triamidophenol, über dies. (Heintzel) 100, 193; salzsaures — (v. Dems.) 100, 216; Einwirkung verdünnter Säuren auf dass. (v. Dems.) 100, 220; Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf dass. (v. Dems.) 100, 222.
Amidodracylsäure, gebromte, und gebromte Amidobenzoësäure (Beilstein u. Geitner) 100, 172; schwefelsaure (v. Dems.) 100, 174.
Amidvaleriansäure nnd Verbindungen ders. (Clark u. Fittig) 100, 176.
Ammoniak, salpetrigsaures, über die Rolle, welche dass. in der Natur spielt (Froehde) 102, 46.
Ammoniumchromrhodanid (Rösler) 102, 316.
Ammonium- und Kaliumverbindungen, Isomorphismus von Thalliumverbindungen mit dens. (Roscoe) 101, 56.
Ammonium-Tantalfluorid (Hermann) 100, 396.
Amphibol, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 480.
Amphithalit nnd Lamprophan, neue schwedische Mineralien, Analyse ders. (Igelström) 100, 126.
Amylalkohol, Oxydation dess. (Claus) 102, 384.
Amylbenzol (Bigot u. Fittig) 102, 378.
Amylen, Einwirkung von Chlor auf dass. (Bauer) 100, 41; gechlortes (v. Dems.) 100, 42.
Amylenchlorid (v. Dems.) 100, 42; gechlortes (v. Dems.) 100, 43; zweifachgechlortes (v. Dems.) 100, 44.
Amyltoluol (Bigot u. Fittig) 102, 379.
Amylxylol (v. Dems.) 102, 378.
Analyse. Trennung des Kobalts vom Nickel nnd des Mangans vom Kobalt und Nickel (Terreil) 100, 52; quantitative Trennnng von Kupfer und Palladium (Wöhler) 100, 440; quantitative Bestimmung des Bleis durch Fällung der Bleisalze mit Zink (Stolba) 101, 150; qnantitative Bestimmung des Thalliums (Carstanjen) 102, 88; Bestimmung der salpetrigen Säure durch übermangansaures Kali (Knbel) 102, 229; Trennung der Niobsäure von der Titansäure (Marignac) 102, 448; über Pugh's Salpetersäurebestimmung (Chapmann u. Schenk) 102, 380; Bestimmnng des Knpfers (Ullgren) 102, 477.
Analyse, qnantitative, durch begrenzte Oxydation (Chapman u. Smith) 101, 385.
Anatas, Darstellung dess. (Rose) 101, 230.
Andesin, Margarit und Diaspor, Analysen ders. (Jackson) 101, 443.
Anglesit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 482.
Anilin, Verwandlung dess. in Azobenzol (Glaser) 102, 189.
Anilinderivate, zwei neue (Wolff) 102, 170.
Anilinfarbstoffe, über die Constitntion ders. (v. Dems.) 101, 169.

Anissäure aus Paroxybenzoësäure (Gräbe) 100, 180.
Anissäure = Methylparoxybenzoësäure, Synthese ders. (Ladenburg) 102, 351.
Annatto, Kaliumbichromat und Ferridacetat, über einige chromatische Verhältnisse ders. (Müller) 101, 204.
Anthracen, Oxanthracen und Benzyl (Limpricht) 100, 432.
Anthracit, Analyse eines sehr harten — (Dumas) 101, 314.
Antimon für hydroelektrische Zwecke (Böttger) 100, 379.
Antimon- und Arsendoppelfluoride (Marignac) 100, 398.
Antimonfluorid (v. Dems.) 100, 398; Kalium- (v. Dems.) 399; Natrium- (v. Dems.) 400; Ammonium- (v. Dems.) 400.
Apatit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 483.
Apfelbaum-Stammrinde, Bestandtheile ders. (Rochleder) 100, 247.
Aphrodaescin (v. Dems.) 101, 418.
Arents, A., Partzit, ein neues Mineral, 102, 378.
Arksutit und Pachnolith, Analysen ders. (Hagemann) 101, 382.
Aromatische Reihe, die Oxysäuren ders. (Gräbe) 100, 79.
Aromatische Säuren, Isomerien ders. (Hübner, Ohly u. Philipp) 102, 346.
Aromatische Verbindungen, Reduction ders. mittels Zinkstaub (Baeyer) 100, 46.
Arsen, über die Aether der Säuren dess. (Crafts) 102, 96; die Allotropien dess. (Bettendorf) 102, 479; — und Antimondoppelfluorid (Marignac) 100, 398.
Arsenkies, Glaukodot und Danait (Tschermak) 100, 445.
Arsenfluorid-Kalium (Marignac) 100, 401.
Arsenmagnesium (Perkinson) 101, 377.
Arsenoxyfluorid-Kalium (Marignac) 100, 401.
Atmosphäre, über den Nachweis und die Anwesenheit des Ozons in ders. (Huizinga) 102, 193.
Atomgewichte s. Aequivalente.
Atropasäure (Lossen) 100, 428.
Atropin, über dass. (v. Dems.) 100, 426.
Azobenzol, Verwandlung des Anilins in dass. (Glaser) 102, 189.
Azodracylsäure (Beilstein u. Geitner) 100, 173.
Azophenyl (Wolff) 101, 170.
Azophenylmethid (v. Dems.) 101, 171.
Azotolyl (v. Dems.) 101, 170.
Azotolylmethid (v. Dems.) 101, 172.
Azotolylnaphtid (v. Dems.) 101, 178.

B.

Baeyer, A., über die Reduction der aromatischen Verbindungen mittels Zinkstaub, 100, 46; über die Constitution der Honigsteinsäure, 100, 318.

Bail, Th., über die Entstehung der Hefe, 101, 47.
Baldriansäure, einige neue Derivate ders. (Fittig u. Clark) 100, 176.
Barfoed, C. F., über die isomeren Zinnsäuren, 101, 368; über das gallussaure Silberoxyd, 102, 314.
Barth, L., über die Paraoxybenzoësäure und deren Salze, 100, 366; über die Protocatechnsäure, 101, 120.
Baryt, kohlensaurer, Löslichkeit dess. in kohlensaurem Wasser (Wagner) 102, 233; schwefelsaurer, Zersetzung dess. bei hoher Temperatur (Boussingault) 102, 93.
Baryumchromrhodanid (Rösler) 102, 317.
Basen. Ueber die Platinbasen (Hadow) 100, 30.
Basset, über Julin's Chlorkohlenstoff, 102, 319.
Batterie, neue elektrische (Böttger) 100, 186 u. 379 u. 101, 291.
Baudrimont, E., über die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Metalle und deren Schwefelverbindungen, 101, 46.
Bauer, A., Einwirkung von Chlor auf das Amylen, 100, 41.
Baumhauer, E. H. v., über die Elementaranalyse organischer Körper, 101, 257; über Lichtentwickelung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums an der Luft, 102, 123.
Baumstark, Schwefelsäureoxychlorid :: organischen Substanzen, 100, 382.
Baumwollenfaser und einige Samen, Gehalte ders. an Phosphaten (Calvert) 101, 441.
Beilstein, über Toluol :: Brom, 101, 167; über Bromtoluol, 102, 480.
Beilstein, F. u. Geitner, über gebromte Amidobenzoë- und Amidodracylsäure, 100, 172; über die gechlorten Toluole, 100, 435.
Beilstein, F. u. Kreusler, U., über die Paranitrotoluylsäure und deren Derivate, 101, 343.
Benzensäure und Phenose, über dies. (Carius) 100, 179.
Benzoësäuretrichlorid und Trichlortoluol (Limpricht) 100, 434.
Benzoin, über einige Derivate dess. (Zinin) 101, 160.
Benzosalicyl, Disalicyl, Methylsalicyl und Aethylsalicyl, die Hydrüre ders. (Perkin) 102, 342.
Benzolschweflige- und toluolschweflige Säure, über dies. und deren Derivate (Otto u. Ostrop) 102, 250.
Benzoweinsäure (Perkin) 101, 390.
Benzyl (Limpricht) 100, 432.
Benzyläther (v. Dems.) 100, 433
Benzylamin und Toluidin, über dies. (Gentele) 100, 452.
Benzylbisulfür (Märker) 100, 444.
Berberin, Darstellung dess. aus *Cosciamin fenestrat.* (Stenhouse) 101, 381.
Berlinerblau, über dass. (Reindel) 102, 38; über das lösliche — (v. Dems.) 102, 256.

Bernstein, Vorkommen und Gewinnung dess. im Samlande (Runge) 102, 120.
Bernsteinweinsäureäther (Perkin) 101, 391.
Berthelot, über die isomeren Zustände des Styrolens, 100, 311; über die Wirkungen der Kohlenwasserstoffe auf einander, 100, 483; über eine neue Methode der Synthese der Oxalsäure und ihrer Homologen, 101, 278; über die Polymeren des Acetylen, 102, 432.
Benzelianit, Unters. und Analyse dess. (Nordenskjöld) 102, 457.
Bessemerflamme, Spectrum ders. (Lielegg) 100, 383.
Bettendorf, A., die Allotropien des Arsens, 102, 479.
Bibrom-Amidodracylsäure (Beilstein u. Geitner) 100, 72.
Bibromdracylsäure (v. Dens.) 100, 172.
Bichlortoluol und Nitrobenzylchlorid (v. Dens.) 100, 436.
Bigot, C. u. Fittig, einige neue synthetische Kohlenwasserstoffe, 102, 378.
Binitrochlorphenylsäure (Stenhouse) 102, 319.
Binitromesitylen (Fittig) 102, 246.
Binitromesitylenamin (v. Dems.) 102, 247.
Binitronaphtol, über dass. (Martius) 102, 442.
Binitronaphtylsäure (v. Dems.) 102, 447.
Binitrophenylsäure, Beiträge zur Kenntniss ders. (Gruner) 102, 212.
Biotit, Zusammensetzung dess. (Kenngott) 101, 437; alkalische Reaction dess. (v. Dems.) 101, 476.
Birnbaum, Platinoxydhydrat und schweflige Säure, 100, 123.
Bixin (Stein) 102, 176; der als Fett bezeichnete Bestandtheil des rohen — (v. Dems.) 102, 181.
Bisulfotoluylensäure (Griess) 101, 88.
Bittermandelöl, quantitative Bestimmung des Mirbanöls in dems. (Wagner) 101, 56.
Blakes. Johnson.
Blasenstein (eines Ochsen) von Kieselerde (Ritthausen) 102, 374.
Blausäure, Entwickelung ders. mit Kaliumferrocyanür und Schwefelsäure (Reindel) 102, 207.
Blei, Wirkung des Wassers auf dass. (Böttger) 100, 190; Einwirkung dess. auf destillirtes Wasser (v. Dems.) 101, 296; quantitative Bestimmung dess. durch Fällung der Bleisalze mit Zink (Stolba) 101, 150; kohlensaures, Löslichkeit dess. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) 102, 237.
Bleichlorid, über dass. (Nicklès) 100, 494.
Bleichromrhodanid (Rösler) 102, 317.
Bleioxyd, schwefelsaures, Zersetzbarkeit dess. bei hoher Temperatur (Boussingault) 102, 93.
Bleuin (Wolff) 101, 173.
Blondlot, Krystallisation des Phosphors durch Sublimation, 100, 319.
Böttger, elektrische Batterie, 100, 186; Wirkung des Wassers auf Blei, 100, 190; Antimon für hydroelektrische Zwecke, 100, 379;

essigsaures Natron, das geeignetste Salz zur Erzeugung grosser Wärme beim Krystallisiren seiner übersättigten Lösung, 101, 288; ein neues sehr empfindliches Reagens auf Alkalien und alkalische Erden, 101, 290; über verschiedene sehr empfehlenswerthe Combinationen Volta'scher Elemente, 101, 291; über das Auftreten von Thallinmtrioxyd bei der Elektrolyse thalliumhaltiger Verbindungen und über eine auffallende Eigenschaft dieses Oxyds, 101, 294; über Erzeugung baum- und stranchartiger Metallsalzvegetationen, 101, 295; über die Einwirkung des Bleis auf destillirtes Wasser, 101, 296.

Boisbaudran, Lecoq de, über die übersättigten Lösungen, 100, 307.

Bolivia (Copaivabalsamsorte) (Flückiger) 101, 244.

Bor, graphitartiges (Wöhler u. H. St. Cl.-Deville) 101, 127

Boracit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 481.

Boraluminium (Wöhler u. Deville) 101, 127.

Boraxlager und Salpeterlager, über die Entstehung ders. in Pern (Nöllner) 102, 459.

Boussinganlt, Zersetzung der schwefelsauren Salze bei hoher Temperatur, 102, 90.

Brachiopoden, Zusammensetzung der Schaalen und einiger Weichtheile ders. (Hilger) 102, 418.

Brasilin, über dass. und dessen Fluorescenz (Schönbein) 102, 167.

Braunstein, zur Chlorentwickelung gebrauchter, Regeneration dess. (Weldon) 102, 478.

Brom und Jod, eine einfache Methode um dies. in derselben Flüssigkeit zu erkennen (Phipson) 102, 184.

Bromamidobenzoësäure (Hübner, Ohly u. Philipp) 102, 348.

Bromazobenzoësäure (v. Dens.) 102, 349.

Brombenzolschweflige Säure (Otto u. Ostrop) 102, 251.

Bromgallussäure (Hlasiwetz) 101, 64.

α Bromnitrobenzoësäure, (Hübner, Ohly u. Philipp) 102, 347.

Bromnitrodracylsäure (v. Dens.) 102, 350.

Bromoxyphensäure (Hlasiwetz) 101, 64.

Bromparaoxybenzoësaures Aethyl (Barth) 100, 371.

Bromprotocatechusäure (v. Dems.) 101, 121.

Brompyrogallussäure (Hlasiwetz) 101, 64.

Bromthiosinnammoniumoxydhydrat (Maly) 100, 327.

Bromtoluol (Beilstein) 102, 480.

Bromvaleriansäure (Clark u. Fittig) 100, 176.

Bromwasserstoff-Brompropionnitril (Engler) 102, 355.

Bronzefarben, über dies. mit Bezug auf die internationale Ausstellung in Paris im Jahre 1867 (Wagner) 102, 298.

Bronzeobjecte, alterthümliche, Analyse ders. aus der Sammlung des böhmischen Museums (Stolba) 101, 139.

Brucea Sumatrana, Oel daraus (Oudemans) 100, 419.

Buchner, Untersuchung des Mineralwassers zu Neumarkt in der Oberpfalz, 102, 209.

Bulinginsky s. Erlenmeyer.
Bulk, C. s. Clans.
Butalanin, Valerolactinsänre und Chlorvaleriansäure (Schlebusch) 102, 313.
Butterfett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) 102, 241.
Buttersäuregährung des Roggenmehls (Ritthausen) 102, 326.

C.

Cämentkohle aus ungehärtetem Stahl (Rinman) 100, 35.
Caffeïn, Cinchonin und Chinin, Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf dies. (Rochleder) 100, 256.
Caïncin und Chinovin und über das Aescigenin (v. Dems.) 102, 16.
Caïncigenin (v. Dems.) 102, 99.
Calophyllum inophyllum, Oel aus den Früchten von — (Oudemans) 100, 421.
Calvert, Cr., Oxydationen mittelst Kohle, 101, 397; Gehalt der Baumwollenfaser und einiger Samen an Phosphaten, 101, 411.
Campher, eine Lösung dess. in Steinöl :: Kalinm (Malin) 102, 63.
Camphersäure (Hlasiwetz u. Grabowski) 102, 63.
Caprylenbromür (Ruble n) 102, 312.
Capryliden und Oenanthyliden (v. Dems.) 102, 311.
Carboketonäther (Frankland u. Duppa) 101, 50.
Carbonate, alkalische Reaction ders. (Kennigott) 101, 4.
Carius, über Benzensäure und Phenose, 100, 179; Additionen von chloriger Säure, 100, 127; Synthese organischer Säuren mittels chloriger Säure, 102, 242.
Carminroth (Hlasiwetz u. Grabowski) 100, 332.
Carminsäure, über dies. (v. Dems.) 100, 329; —, Carminroth, Coccinin (v. Dems.) 100, 255.
Caro, über die Bildung der Rosolsäure, 101, 490.
Caro u. Wanklyn, Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure, 100, 49.
Carstanjen, E., die Thalliumsäure, 101, 55; über das Thallium und seine Verbindungen, 102, 65 u. 129.
Cataspilit von Langbans Eisengruben (Igelström) 101, 433.
Cement, über den Portland-, (Michaelis) 100, 257; Znsammensetzung einiger (v. Dems.) 100, 260; erhärteter Portland-, Zusammensetzung dess. (v. Dems.) 100, 301.
Cerbera Odollam, Oel von (Oudemans) 100, 411.
Cerberin (v. Dems.) 100, 411.
Ceten, über die Verbindungen dess. mit Brom und Chlor und deren Derivate (Chydenius) 101, 282.
Chamäleon, Titerstellung für dass. und die maassanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen (Gintl) 101, 361.

Chapmann, E. T., einige Reactionen der Jodwasserstoffsäure, 101, 383; Oxydation der Ameisensäure, 101, 384; Synthese der Ameisensäure, 101, 396; Bereitung von Zinkäthyl, 102, 256.
Chapmann u. Schenk, über Pugh's Salpetersäurebestimmung, 102, 380.
Chapmann u. Smith, quantitative Analyse durch begrenzte Oxydation, 101, 385; neue Reaction zur Unterscheidung der Weinsäure und Citronensäure, 102, 320; Wirkung des Zinks auf Phosphorchlorür und Jodäthyl, 102, 320; s. Wanklyn.
Chevrier, über Eigenschaften des Schwefelchlorürs, 100, 481.
Chinasäure, über dies. (Gräbe) 100, 442.
Chinin, Cinchonin und Caffeïn, Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf dies. (Rochleder) 100, 256; binitrophenylsaures (Gruner) 102, 227.
Chinolin, die höheren Homologen dess. (Williams) 102, 335.
Chinolinblau, über dass. (Nadler u. Merz) 100, 129.
Chinon, über den beweglich-thätigen Sauerstoff dess. (Schönbein) 102, 158.
Chinovin, Caïncin und Aescigenin, über dies. (Rochleder) 102, 16.
Chloräthyl und gechlortes Propylen, Untersuchungen über die Isomerie ders. (Oppenheim) 102, 338.
Chlorbenzol, Tetra- und Penta-, (Otto u. Ostrop) 102, 27.
Chlorcyanin (Nadler u. Merz) 100, 134.
Chlordracylsäure (Beilstein u. Geitner) 100, 435.
Chlorige Säure, additionale Vereinigung ders. mit organischen Körpern (Carius) 100, 127.
Chlorit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 475; —, Hydrargillit, Pyrophyllit, Klinochlor und Pennin, Mittheilungen über dies. (v. Dems.) 101, 17.
Chlorkalk- und Sodafabrikation, Verwerthung der Rückstände ders. (Kopp) 100, 313.
Chlorkohlenstoff Julin's (Basset) 102, 319.
Chlorsulfoform (Hartley) 101, 60.
Chlorvaleriansäure, Valerolactinsäure, Butalanin (Schlebusch) 102, 313.
Cholesterin und Hydrocarotin, die Identität ders. (Froehde) 102, 414; — und Palmitinsäure im Fette des Roggensaamens (Ritthausen) 102, 324.
Cholin und Neurin, die Identität ders. (Dybkowsky) 100, 153.
Chromatische Verhältnisse des Annatos, Ferridacetats und Kaliumbichromats (Müller) 101, 204.
Chrombronze (Wagner) 102, 309.
Chromometrische Studien über Ferridsulfat (Müller) 101, 193.
Chromrhodanidverbindungen, über einige (Rösler) 102, 316.
Chromrhodanwasserstoff (v. Dems.) 102, 317.
Chydenius, J., über die Verbindungen des Ceten mit Brom und Chlor und deren Derivate, 101, 282.

Cinchonin, Chinin und Caffeïn, Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf dies. (Rochleder) 100, 256.
Citronensäure und Weinsäure, neue Reaction zur Unterscheidung ders. (Chapmann u. Smith) 102, 320.
Clark, J. u. Fittig, einige neue Derivate der Baldriansäure, 100, 176.
Claus, A., über die Oxydation des Amylalkohols, 102, 384.
Claus, A. u. Bnlk, über die Crotonsäure und deren Salze, 100, 169.
Claus, A. u. Keesé, über Neurin und Sinkalin, 102, 24.
Clemondot, über die Entglasung des Glases, 101, 496.
Cleve, P. T., über brom- und jodhaltige ammoniakalische Platinverbindungen, 100, 22.
Cleve, P. T. u. Nordenskjöld, über die eisenhaltigen Kolloidsilicate, 100, 119.
Cloëz, S., Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung schädlicher Thiere, 100, 314.
Coccinin, Zersetzungsproduct des Carminroth durch schmelzendes Kali (Hlasiwetz u. Grabowski) 100, 256 u. 340.
Commaille, A., Analyse der Milch einer Katze, 100, 316.
Cooke, J., eine neue Mineralspecies, Kryophyllit, 101, 468; Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, die in gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind, 102, 454.
Copaivabalsam, Bemerkungen über dens. (Flückiger) 101, 235.
Coriamyrtin (Bibau) 100, 303.
Corundophilit, Zusammensetzung dess. (Smith) 101, 437.
Crafts, J. M., über die Aether der Säuren des Arsens, 102, 96.
Crookesit, Untersuchung dess. (Nordenskjöld) 102, 457.
Crotonsäure und deren Salze (Claus u. Bnlk) 100, 169.
Cuminol und Cymol, Oxydationsproducte ders. (Erlenmeyer und Bnlinginsky) 100, 438.
Cyan, über die Chlorverbindungen dess. (Gantier) 100, 45.
Cyamin und Ozon, über die Verbindbarkeit ders. (Schönbein) 102, 161.
Cyaninplatinchlorid (Nadler u. Merz) 100, 140.
Cyaninsalze und Sulfatcyanin (v. Dens.) 100, 139.
Cyanwasserstoffsäure s. Blausäure.
Cymol und Cuminol, Oxydationsproducte ders. (Erlenmeyer und Bnlinginsky) 100, 438.

D.

Damour, A., über eine von alten Völkern Südamerikas dargestellte Legirung von Gold, Silber und Kupfer, 101, 255.
Danait, Glankodot und Arsenkies (Tschermak) 100, 445.
Dareste, C., eine stärkeähnliche Substanz im Eigelb, 100, 507.
Debray, zur Prüfung auf Alkalimetalle, 100, 64.
Delafontaine, M., Oxydationsstufen des Niobiums, 100, 117.
Desmin, alkoholische Reaction dess. (Kenngott) 101, 474.

Deville, H. St. Claire- s. Wöhler.
Diacetoweinsäure (Perkin) 101, 393.
Diäthylaceton (Frankland u. Duppa) 101, 51.
Diallyl, Darstellnng dess. (Linnemann) 100, 380.
Diaminplatinabibrombinitrat (Cleve) 100, 24.
Diaminplatinabibromoxyd, Oxalate dess. (v. Dems.) 100, 25; Carbonat und Phosphat dess. (v. Dems.) 100, 26.
Diaminplatinabromchlorid (v. Dems.) 100, 23; basisches (v. Dems.) 100, 24.
Diaminplatinabromid (v. Dems.) 100, 23; basisches (v. Dems.) 100, 24.
Diaminplatinabromoxyd, Nitrate dess. (v. Dems.) 100, 24; Sulfat und Bichromat dess. (v. Dems.) 100, 25.
Diaminplatinajodchlorid (v. Dems.) 100, 26.
Diaminplatinajodid (v. Dems.) 100, 26.
Diaminplatinajodoxyd, Nitrat dess. (v. Dems.) 100, 26; Sulfat dess. (v. Dems) 100, 27.
Diaminplatinamonobrombisulfonitrat (v. Dems.) 100, 25.
Diaminplatinamonobromtrinitrat (v. Dems.) 100, 25.
Diaspor, Andesin und Margarit, Analysen ders. (Jackson) 101, 443; alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 484.
Diazoamidbrombenzol (Griess) 101, 84.
Diazobenzol nnd Verbindungen dess. mit Säuren etc. (v. Dems.) 101, 74; Zersetzungsproducte von — und Verbindnngen (v. Dems.) 101, 79.
Diazobenzolimid (v. Dems.) 101, 78.
Diazobibrombenzol nnd Verbindungen (v. Dems.) 101, 85.
Diazobibrombenzolimid (v. Dems.) 101, 85.
Diazobichlorbenzol-Verbindnngen (v. Dems.) 101, 86.
Diazobrombenzol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 82.
Diazobrombenzolimid (v. Dems.) 101, 84.
Diazochlorbenzol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 85.
Diazojodbenzol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 86.
Diazonaphtol-Verbindungen (v. Dems.) 101, 89.
Diazonitranisol und Verbindungen (v. Dems.) 101, 89.
Diazonitrobenzolverbindungen, α nnd β (v. Dems.) 101, 86.
Diazotoluol nnd Verbindungen (v. Dems.) 101, 88.
Diazotoluolamidbenzol (v. Dems.) 101, 89.
Dibenzyl, über dass. (Fittig) 102, 64.
Dibromlecanorsäure (Hesse) 100, 165.
Dibromorsellinsäure (v. Dems.) 100, 168; Amyläther ders. (v. Dems.) 100, 169.
Dichlordiphenyl (Griess) 101, 94.
Dijodaceton (Simpson) 102, 380.
Dikaliumammoniumcyanür (Reindel) 100, 9.
Dikaliumnatriumcyanür (v. Dems.) 100, 6.
Dimethylaceton (Frankland u. Duppa) 101, 53.
Dimonobromacetamid (Engler) 102, 356.

Dimonobrombutyramid (Engler) 102, 356.
Dimonobrompropionamid (v. Dems.) 102, 356.
Dimonochlorallylamin (v. Dems.) 102, 190.
Dinitroamyltoluol (Bigot u. Fittig) 102, 379.
Diopsid, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 480.
Diphenylalkohol (Griess) 101, 92.
Disalicyl, Benzo-, Methyl- und Aethylsalicyl, die Hydrüre ders. (Perkin) 102, 342.
Dispolin (Williams) 102, 336.
Disulfobenzol und Sulfobenzol (Fleischer) 100, 436.
Disulfophenylensäure (Griess) 101, 80.
Ditolyl, über dass. (Fittig) 100, 189.
Dogiel, J., über das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren in der Galle, 101, 298.
Domeyko, über die Selenüre der Minen von Cacheuta in Südamerika, 100, 506.
Doppelcyanüre, über einige (Reindel) 100, 6.
Duchemin, Em., eine galvanische Kette mit Pikrinsäure, 102, 55
Duclaux, E., über ein Hydrat des Schwefelkohlenstoffs, 102, 183.
Dumas, Analyse eines sehr harten Anthracits, 101, 314.
Duppa s. Frankland.
Dybkowsky, W., über die Identität des Cholins und des Neurins, 100, 153.

E.

Eigelb, Notiz über den Farbstoff dess. (Städeler) 100, 148; eine stärkeähnliche Substanz in dems. (Dareste) 100, 517.
Eisen, Stickstoffgehalt im Roheisen etc. (Rinman) 100, 33; kohlensaures, Löslichkeit dess. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) 102, 236; rothglühendes, die Durchsichtigkeit dess. (Secchi) 102, 55.
Eisenglanz, Titaneisenerz und Magneteisenerz :: Phosphorsalz vor dem Löthrohr (Rose) 101, 223; :: Borax (v. Dems.). 101, 228.
Eisenoxyd und Eisenoxydul, :: Borax und Darstellung von krystallisirtem Eisenglanz und Magneteisenerz (v. Dems.) 102, 390; hippursaures, über dass. und die Bestimmung der Hippursäure (Salkowski) 102, 327.
Eisenoxydul, Bestimmung dess. in Silicaten, die in gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind (Cooke) 102, 454; binitrophenylsaures (Grnner) 102, 225.
Eisenring von einem heidnischen Grabhügel, Untersuchung dess. (Stolba) 101, 144.
Eisenstein s. Laming'sche Masse.
Eisenthongranat, Almandin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 478.
Eisenvitriol, Gewinnung dess. aus Hohofenschlacken (Mène) 100, 315.

Ekmannit, Hydrotephroit und Pyroaurit, neue Mineralien und Analyse ders. (Igelström) 100, 183.
Elementaranalyse organischer Snbstanzen (Rochleder) 100, 251; organischer Körper (Baumhauer) 101, 257; hygroskopischer Snbstanzen (Stein) 100, 55; quantitative Analyse durch begrenzte Oxydation (Chapman u. Smith) 101, 385.
Emmaquelle zu Gleichenberg in Steiermark, Analyse ders. (Gottlieb) 102, 472.
Engler, C., Trichlorhydrin und Ammoniak, 102, 190; über einige Nitrile, 102, 355.
Entglasung des Glases (Clemandot) 101, 496.
Epidot, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 479.
Erdöl s. Rangoon-Erdöl.
Erlenmeyer u. Bulinginsky, Oxydationsproducte des Cuminols und Cymols, 100, 438.
Ernst, Th. s. Fittig.
Erythrin (Hesse) 100, 166.
Eserin (Vée) 101, 507.
Essigsäure, zur Titrirung ders. (Merz) 101, 301; und Propionsäure, über das Vorkommen ders. in der Galle (Dogiel) 101, 298.
Espartofaser, Zusammensetzung ders. (Macadam) 101, 448.
Ettidin (Williams) 102, 337.
Eukairit, Analyse dess. (Nordenskjöld) 102, 456.
Experimental-Chemie, einige Beiträge zu ders. (Merz) 101, 261.

F.

Fahlerz von Långbans Gruben in Wermland, Analyse ders. (Paykolt) 100, 62; und Nakrit, Analysen ders. (Smith) 101, 497.
Farben. Farbstoffe. Farbstoff der Stammrinde des Apfelbaums (Rochleder) 100, 247; zwei neue Anilinderivate (Wolff) 102, 170; Constitution einzelner Anilinfarbstoffe (v. Dems.) 101, 169; über das Binitronaphtol (Martius) 102, 442; Carminsäure, Carminroth und Coccinin (Hlasiwetz und Grabowski) 100, 255 u. 329; über das Chinolinblau und einige Cyaninsalze (Nadler u. Merz) 100, 129; Notiz über den Farbstoff des Eigelbs (Städeler) 100, 148; Untersuchung über das Hämatoidin (Holm) 100, 142; Farbstoff der Nebennieren (v. Dems.) 100, 152; Beitrag zur Kenntniss des Orleansfarbstoffs (Stein) 102, 175; über die wichtigsten Orseilleflechten *Roccella fuciformis* und *tinctoria* (Hesse) 100, 164; über einige Varietäten von Orseilleflechten (Stenhouse) 101, 399; über Safran (Weiss) 101, 65; Pariser Violett, ein neuer Anilinfarbstoff (Laut) 102, 317.
Feldspath, :: Phosphorsalz (Rose) 101, 228; und Laven, Analysen ders. (Hanghton) 101, 501.
Fellenberg, L. R. v., Analyse einiger neuer Mineralien: grünes

Mineral aus dem Berner Oberland, Serpentin aus dem Malonkerthal und Kalkspath von Merligen, 101, 32.

Fernlunds, F. Wilh., die Sättigungscapacität der Ueberjodsäure, 100, 99.

Ferridacetat, Kaliumbichromat und Annato, über einige chromatische Verhältnisse ders. (Müller) 101, 204.

Ferridcyan- und *Ferrocyanverbindungen*, über die maassanalytische Bestimmung ders. nnd eine Titerstellnng für Chamäleon (Gintl) 101, 361.

Ferridsulfat, chromometrische Studien über dass. (Müller) 101, 193.

Ferrocyanür und Ferrocyanid (Reindel) 102, 39; über einige Verbindungen ders. (v. Dems.) 102, 43.

Fettalkohole, Dårstellung ders. aus ihren Anfangsgliedern (Siersch) 102, 311.

Fette, ostindische, chemische Untersuchung ders. (Oudemans) 100, 409; thierische, Elementarzusammensetzung ders. (Schulze und Reinicke) 102, 239.

Fettsäuren, über einige nene Derivate ders. (Gal) 101, 284.

Feuerstein von der Insel Rügen, Untersuchung des weissen Ueberzugs und der innern schwarzen Masse dess. (Frisch) 102, 128.

Feuervergoldung nach Dufresne s. Vergoldnng.

Fittig, R., das Ditolyl, 100, 189; über das Mesitylen, 102, 245; über das Dibenzyl, 102, 64.

Fittig, R. u. Ernst, über Methyl- nnd Aethylxylol, 100, 174.

Fittig, R. s. Bigot u. Clark.

Flechten s. Orseilleflechten.

Fleischer, M., über Sulfobenzol und Disulfobenzol, 100, 436; ein Isomeres des Phenyltolylamins, 100, 439.

Flückiger, F. A., Bemerkungen über den Copaivabalsam, 101, 235.

Fluorescenz des Cubaholzes (Goppelsröder) 101, 408.

Flussspathe, Farbstoffe ders. (Wyrouboff) 100, 58.

Flusswasser. Analyse des Pregels und Oberteichs bei Königsberg (Werther) 100, 499.

Forchhammer, Zusammensetzung des Oerstedtits, 100, 105.

Frankland u. Duppa, synthetische Untersuchnngen über die Aether, 101, 50.

Fremy, E., über die isomeren Zustände der Kieselsäure, 102, 60.

Friedel, C. u. Ladenburg, über einige Verbindungen des Siliciums und über die Analogien dieses Elementes mit dem Kohlenstoff, 101, 273; über einen neuen Kohlenwasserstoff, 101, 315; über Kieselessigsäureanhydrid, 101, 446.

Frisch, K., über das Kreosot, 100, 223; zur Prüfung der calcinirten Soda, 100, 254; Untersnchung des weissen Ueberzugs und der innern schwarzen Masse eines Fenersteins von der Insel Rügen, 102, 128.

Fritzsche, über die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, 101, 333.

Froehde, A., über die Rolle, welche das salpetrigsaure Ammoniak in der Natur spielt, 102, 46; über die Identität von Hydrocarotin und Cholesterin, 102, 424.

G.

Gährung. Buttersäuregährung des Roggenmehls (Ritthausen) 102, 326.
Gal, H., über einige Derivate der Fettsäuren, 101, 284.
Galenit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 482.
Galle, über das Vorkommen flüchtiger Fettsäuren in ders. (Dogiel) 101, 298.
Gallussäure, Basicität ders. (Hlasiwetz) 101, 113; Umwandlung ders. in Gerbsäure (Löwe) 102, 111; —, Pyrogallussäure und Oxyphensäure, über die Bromderivate ders. (Hlasiwetz) 101, 63.
Galvanische Kette mit Pikrinsäure (Duchemin) 102, 55.
Gase, Adhäsion ders. an der Oberfläche fester Körper (Matteucci) 101, 256; brennbare, Analyse ders. und des Leuchtgases (Grass) 102, 257.
Gauhe, Fr., ist das Product der Einwirkung von Jodphosphor auf wässerige Pikrinsäure Pikrammoniumjodid oder jodwasserstoffsaures Triamidophenol, 101, 303.
Gantier, A., über die Chlorverbindungen des Cyans, 100, 45.
Geltner s. Beilstein.
Gentele, J. G., über Friedel und Craft's Silicononyl-Alkohol, 100, 449; über den Siedepunkt der Aether und Alkohole und der entsprechenden Sulfüre und Sulfhydrate, 100, 450; über Benzylamin und Toluidin, 100, 452; Aehnlichkeit in dem Verhalten von CO und NO in chemischen Verbindungen, worin sie entweder die Stelle einer Base oder einer Säure einnehmen, 100, 463.
Gerbsäure der Eichenrinde (Grabowski) 102, 62; Umwandlung der Gallussäure in dies. (Löwe) 102, 111.
Gerbsäuren, über einige (Hlasiwetz) 101, 97.
Gernez, Trennung der linksdrehenden von den rechtsdrehenden Tartraten durch übersättigte Lösungen, 100, 315.
Gewicht, specifisches, wässeriger Phosphorsäure-Lösungen (Watts) 101, 58.
Gillingit und Wittingit, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 122.
Gin-shi-bu-ichi, eine japanische Legirung (Pumpelly) 101, 439.
Gintl, W. Fr., ein neuer Quetschhahn, 100, 440; über die maassanalytische Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titerstellung für Chamäleon, 101, 361.
Gladstone, über Pyrophosphorsäure, 102, 367.
Glas, die Entglasung dess. (Clemandot) 101, 496; über dass. (Pelouze) 101, 449; Färbung dess. (v. Dems.) 101, 457.
Glaser, C., Verwandlung des Anilins in Azobenzol, 102, 189.

Glaukodot, Danait und Arsenkies, über dies. (Tschermak) 100, 445; von Hakansbö (Kobell) 102, 409.
Glaukonit von Havre, über dens. (Hanshofer) 102, 38.
Goldchlorid und Platinchlorid, über einige Verbindungen ders. (Weber) 101, 42.
Gossampinus albus, Oel daraus (Oudemans) 100, 415.
Goppelsröder, Fr., über eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze, 101, 408; über feuerfesten Thon aus der Umgebung von Basel, 101, 444.
Gottlieb, Analyse der Emmaquelle zu Gleichenberg, 102, 472.
Grabowski, A., über die Gerbsäure der Eichenrinde, 102, 62; siehe Hlasiwetz.
Gräbe, C., über die Chinasäure, 100, 442; Phenol aus Anisol, 100, 178; über die Oxysäuren der aromatischen Reihe, 100, 179; Bildung der Anissäure aus Paroxybenzoësäure, 100, 180; über Methylsalicylsäure, 100, 182.
Graham, T., über das in dem Meteoreisen von Länarto eingeschlossene Gas, 102, 191.
Grass, C. O., zur Analyse brennbarer Gase, insbesondere des Leuchtgases, 102, 257.
Griess, P., Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff in organischen Verbindungen, 101, 74.
Gruner, H., Beiträge zur Kenntniss der Binitrophenylsäure, 102, 222.
Guajakharz, blaues, Gehalt dess. an Ozon (Schönbein) 102, 155; einige Angaben über dass. (v. Dems.) 102, 164.
Guanidin, Synthese dess. (Hofmann) 100, 48.
Guen, le, ein Verfahren Wolfram mit Gusseisen im Wilkinson'schen Ofen zu verbinden, 100, 447; über Wolfram-Bessemerstahl, 101, 314.
Gurjun-Balsam (Flückiger) 101, 249.
Gusseisen mit Wolfram im Wilkinson'schen Ofen zu verbinden (Le Guen) 100, 447.
Gustavson, G., über die Einwirkung von Brom und Jod auf phosphorige Säure, 101, 123.

H.

Hadow, E. A., über die Platinbasen, 100, 30.
Hämatoidin, Untersuchung über dass. (Holm) 100, 142.
Härtungskohle aus gehärtetem Stahl (Rinman) 100, 35.
Hagemann, G., zwei neue Mineralien als Begleiter des Kryoliths, 101, 382.
Hammelfett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) 102, 239.
Harmalon, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 475.
Harn, menschlicher, Bestandtheile dess. (Schunck) 100, 125.

Harnstoff, binitrophenylsaurer (Gruner) 102, 228.
Hartley, W. N., über Chlorsulfoform, 101, 60.
Haughton, S., Analyse zweier Meteoriten, 101, 498; Analysen einiger Laven und eines Feldspaths, 101, 501.
Haushofer, K., über den Malakolith von Gefrees und Glaukonit von Havre, 102, 35.
Hefe, über die Entstehung ders. (Bail) 101, 47.
Heintzel, C., über die Malonsäure, 100, 185; über Triamidophenol und Amidodiimidophenol, 100, 193; Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pikrinsäure, 100, 209.
Henning, über die Schwefelung und Entschwefelung der zur Reinigung des Leuchtgases gebrauchten Masse, 102, 411.
Hermann, R., Zusammensetzung des Ilmenorutils, 100, 100; über das Atomgewicht des Tantals und die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Metalls, 100, 385; über Rewdanskit und Darstellung des Nickels aus diesem neuen Mineral, 102, 405; fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über das Ilmenium und Niobium, 102, 399.
Hesse, O., über die wichtigsten Orseillieflechten, 100, 164; über das Rhöadin, 100, 429; über Pseudomorphin, 101, 494; über das Physostigmin, 101, 505.
Hilger, über die chemische Zusammensetzung der Schaalen und einiger Weichtheile lebender Brachiopoden, 102, 418.
Hippursäure, Bestimmung ders. und über das hippursaure Eisenoxyd (Salkowski) 102, 327.
Hisingerit und Skotiolit, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 120.
Hlasiwetz, über Kaffeegerbsäure und Kaffeesäure, 100, 256; Hydrokaffeesäure, 100, 415; über die Bromderivate der Gallussäure, Pyrogallussäure und Oxyphensäure, 101, 63; über einige Gerbsäuren, Kaffeegerbsäuren etc. 101, 97; über die Bestandtheile des Thees, 101, 109; über die Basicität der Gallussäure, 101, 113; besondere Art der Auflösung des Jods bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen, 101, 315.
Hlasiwetz u. Grabowski, über Carminsäure, Carminroth und Coccinin, 100, 255; über die Carminsäure, 100, 329; das Verhalten der Camphersäure bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali, 102, 63.
Hoffmann, R., über die Ursache der Brüchigkeit der Knochen beim Rindvieh, 101, 129.
Hofmann, A. W., über die Verwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren, 100, 241.
Hohofenschlacken, Verwendung ders. zur Gewinnung von Eisenvitriol (Mène) 100, 315.
Holm, F., die chemischen Bestandtheile der Nebennieren, 100, 150; über das Hämatoidin, 100, 142.

Honigsteinsäure, über die Constitution ders. (Baeyer) 100, 318.
Hopfen, über den Bitterstoff dess. und die Mittel denselben zu beseitigen (Leuchs) 101, 137.
Hoppe-Seyler, Indium im Wolfram, 100, 381.
Hübner, eine schwarze Pharaoschlange, 102, 187.
Hübner, Ohly u. Phillpp, Isomerien der aromatischen Säuren, 102, 346.
Huizinga, D., über den Nachweis und die Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre, 102, 193.
Hundefett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) 102, 241.
Hunt, T. H., über die allgemeinen metallurgischen Methoden von Whelpley u. Storer, 102, 362.
Hunt, J. St., Reactionen der Kalk- u. Magnesiasalze, 101, 378.
Hyalophan (Igelström) 101, 434.
Hydrargillit, Pyrophillit, Pennin, Chlorit, Klinochlor, Mittheilungen über dies. (Kenngott) 101, 17.
Hydrocarotin und Cholesterin, die Identität ders. (Froehde) 102, 424.
Hydrokaffeesäure (Hlasiwetz) 100, 445.
Hydrokomen- u. Hydromekonsäure (v. Korff) 100, 443.
Hydromekonsäure und Hydrokomensäure (v. Dems.) 100, 443.
Hydrotephroit von Pajsberg, Ekmannit von Brunsjö, Eisengrube und Pyroaurit von Långbans Eisengrube, neue Mineralien, Analysen ders. (Igelström) 100, 183.
Hydrozinkit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 482.
Hygroskopische Substanzen, Elementaranalyse ders. (Stein) 100, 55.

J.

Jackson, C. T., Mineralien aus der Smirgelgrube von Chester, Analysen von Andesin, Margarit und Diaspor, 101, 443; Saphir aus der Smirgelgrube in Chester, 101, 448.
Janasch, P., Trixylylamin, 102, 189; Trichlordracylsäure, 102, 192.
Jefferisit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 476.
Igelström, L. J., Analyse neuer schwedischer Mineralien, Lamprophan und Amphithalit, 100, 126; Analysen neuer Mineralien aus Wermland und Oerebro, Hydrotephroit, Ekmannit und Pyroaurit, 100, 183; Analysen von Mineralien aus Wermland, 101, 432.
Ilmenium und Niobium, fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über dies. (Hermann) 102, 399; — — und Tantal (Marignac) 101, 459.
Ilmenorutil, Zusammensetzung dess. (Hermann) 100, 100.
Indium, zur Kenntniss dess. (Winkler) 102, 273; im Wolfram (Hoppe-Seyler) 100, 381.
Indiumoxyd (Winkler) 102, 286; -hydrat (v. Dems.) 102, 289.
Indiumsalze (v. Dems.) 102, 290.

Indiumsuboxyd (Winkler) 102, 283.
Jod, besondere Art der Auflösung dess. bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen (Hlasiwetz) 101, 315; und Brom, einfache Methode der Erkennung ders. in einer Flüssigkeit (Phipson) 102, 184.
Jodäthyl und Phosphorchlorür, :: Zink (Chapmann u. Smith) 102, 320.
Jodcyanin (Nadler u. Merz) 100, 130.
Jodparaoxybenzoësäure (Barth) 100, 372.
Jodphosphor, :: wässeriger Pikrinsäure, resultirt Pikrammoniumjodid oder jodwasserstoffsaures Triamidophenol (Ganhe) 101, 303.
Jodsilber, über die Eigenschaft dess. sich in der Wärme zusammenzuziehen und beim Erkalten auszudehnen (Fizeau) 100, 507.
Jodwasserstoffsäure, Darstellung ders. (Winkler) 102, 33; einige Reactionen ders. (Chapman) 101, 383.
Johnson, S. W. und Blake, über natürliches Vorkommen von Terpin (Terpentinölhydrat) 101, 504.
Isatropasäure (Lossen) 100, 428.
Isodulcit, das Oxydationsproduct dess. (Malin) 102, 63.
Isolin (Williams) 102, 337.
Isopropaceton (Frankland u. Duppa) 101, 54.
Isopropylessigsäure und deren Aether (v. Dens.) 101, 54.
Itaweinsäure (Wilm) 101, 493.

K.

Kaffeegerbsäure (Hlasiwetz) 100, 256 u. 101, 98.
Kaffeesäure (v. Dems.) 101, 99.
Kalium und Natrium, über Lichtentwickelung bei der Oxydation ders. an der Luft (v. Baumhauer) 102, 123.
Kaliumbichromat, Ferridacetat und Annato, über einige chromatische Verhältnisse ders. (Müller) 101, 204.
Kaliumchromrhodanid (Rösler) 102, 316.
Kaliumdinatriumferrocyanid (Reindel) 102, 45.
Kaliumdieisenferrocyanid (v. Dems.) 102, 42.
Kaliumquecksilberrhodanid (Phillipp) 101, 180.
Kalium-Tantalfluorid (Hermann) 100, 394; — und Kaliumsilicinmfluorid (v. Dems.) 100, 395.
Kaliumtantaloxyfluorid (v. Dems.) 100, 395.
Kalium- und Ammoniumverbindungen, Isomorphismus von Thalliumverbindungen mit dens. (Roscoe) 101, 56.
Kalk, oxalsaurer, krystallisirter, Verfahren zur Darstellung dess. (Monier) 100, 447; schwefelsaurer, Zersetzung dess. bei hoher Temperatur (Boussingault) 102, 90.
Kalkeisengranat, Allochroit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 478.
Kalk- und Magnesiasalze, Reactionen ders. (Hunt) 101, 378.

Kalkseife, flüssige Kohlenwasserstoffe als Destillationsproducte einer (Warren u. Storer) 102, 436.

Kalkspath von Merligen, Serpentin aus Graubünden und ein grünes Mineral aus dem Berner Oberland, Analysen ders. (v. Fellenberg) 101, 32.

Kalkthongranat, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 478.

Kammfett, Katzenfett, Menschenfett und Butterfett, Elementarzusammensetzung ders. (Schulze u. Reinicke) 102, 241.

Karakone, japanisches Glockenmetall (Pumpelly) 101, 440.

Kassiterit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 483.

Katzenfett, Kammfett, Menschenfett und Butterfett, Elementarzusammensetzung ders. (Schulze u. Reinicke) 102, 241.

Katzenmilch, Analyse ders. (Commaille) 100, 316.

Keesé, C. s. Clans.

Kenngott, A., über die alkalische Reaction verschiedener Minerale, 101, 1 u. 474; Mittheilungen über den Richmondit, Osmelith und Neolith, 101, 6; Mittheilnngen über den Pyrophyllit, Hydrargillit, Pennin, Chlorit und Klinochlor, 101, 17.

Kesselstein eines Seedampfers, Analyse dess. (Völcker) 101, 497.

Kieselessigsäureanhydrid (Friedel u. Ladenburg) 101, 446.

Kieselfluorkupfer, über dass. (Stolba) 102, 7.

Kieselfluorrubidium, über dass. (v. Dems.) 102, 1.

Kieselfluorverbindungen, krystallisirte, Bestimmung des Wassergehalts ders. (v. Dems.) 101, 157.

Kieselsäure, über die isomeren Zustände ders. (Fremy) 102, 60.

Klein s. Verson.

Klinochlor, Chlorit, Hydrargillit, Pyrophyllit und Pennin, Mittheilungen über dies. (Kenngott) 101, 17.

Klinochlor, alkalische Reaction dess. (v. Dems.) 101, 475.

Knochen, über die Ursachen der Brüchigkeit ders. beim Rindvieh (Hoffmann) 101, 129.

Kobalt, Trennung dess. vom Nickel nnd Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel (Terreil) 100, 52; und Nickel, über die Aequivalente ders. (Sommaruga) 100, 100.

Kobell, F. v., über den Glaukodot von Hakansbö, 102, 409.

Kochsalz, Bedeutung dess. für den menschlichen Organismus (Verson u. Klein) 101, 62; :: Zink und Zinkoxyd (Siersch) 100, 507.

Kohle, Oxydationen mittelst ders. (Calvert) 101, 397; s. a. Cämentkohle und Härtungskohle.

Kohlenoxyd und Wasserstoff, Absorption ders. durch schmelzendes Kupfer (Caron) 100, 497.

Kohlensäure, Gehalt der Luft an ders. (Thorpe) 101, 438; über die Absorption ders. durch einige Oxyde (Kolb) 102, 56.

Kohlenstoff, Analogien des Siliciums mit dems. (Friedel u. Ladenburg) 101, 273.

Kohlenwasserstoff, ein neuer (Friedel u. Ladenburg) 101, 315.
Kohlenwasserstoffe, über Verbindungen ders. mit unterjodiger Säure (Lippmann) 100, 479; über die Wirkungen ders. auf einander (Berthelot) 100, 483; aromatische, die Umwandlung ders. in Phenole (Würtz) 102, 430; feste, des Steinkohlentheers (Fritzsche) 101, 333; flüssige, und andere kohlenstoffreiche Materien, über die Beschleunigung der Oxydation des Weingeistes durch dies. und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd dabei (Schönbein) 100, 469; flüssige, als Destillationsproducte einer Kalkseife (Warren u. Storer) 102, 436; einige neue synthetische (Bigot u. Fittig) 102, 378.
Kolb, J., über die Absorption der Kohlensäure durch einige Oxyde, 102, 56.
Kolbe, H., kritische Bemerkungen zu Heintzel's Abhandlung über das Triamidophenol, 100, 375.
Kolloid-Silicate, eisenhaltige, über dies. (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 119.
Kónya, S., Analyse der Ursprungsquelle in Baden bei Wien, 101, 317; chemische Untersuchung der Ursprungsquelle in Baden bei Wien, 102, 464.
Kopp, E., Verwerthung der Rückstände der Chlorkalk- und Sodafabrikation, 100, 313.
Korff, J. v., Hydromekon- und Hydrokomensäure, 100, 443.
Kreosot, über dass. (Frisch) 100, 223.
Kreusler, U. s. Bellstein.
Kryolith, einige Begleiter dess., der dimetrische Pachnolith und der Arksutit (Hagemann) 101, 382.
Kryophillit, eine neue Mineralspecies (Cooke) 101, 468.
Krystallisation einiger Schwefelmetalle (Sidot) 100, 310; des Phosphors durch Sublimation (Blondlot) 100, 319.
Kubaholz, über eine fluorescirende Substanz aus dems. (Goppelsröder) 101, 408.
Kubel, W., Bestimmung der salpetrigen Säure durch übermangansaures Kali, 102, 229.
Kupfer, quantitative Trennung dess. von Palladium (Wöhler) 100, 440; zur Bestimmung dess. (Ullgren) 102, 477; schmelzendes, Absorption von H und CO durch dass. (Caron) 100, 497; zum Titriren dess. (Lafollye) 101, 447; über das krystallisirte Kieselfluorkupfer (Stolba) 102, 7; kohlensaures, Löslichkeit dess. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) 102, 235.
Kupferhypersulfidammonium, Darstellung dess. (Vohl) 102, 32.
Kupfersalze, über einige basische (Reindel) 100, 1.
Kupfersulfat, basisches (v. Dems.) 100, 1.
Kupfersulfate, basische, über dies. (v. Dems.) 102, 204.
Kupfertantalfluorid (Hermann) 100, 397.

L.

Ladenburg, A., Synthese der Anissäure = Methylparoxybenzoësäure, 102, 351; s. a. Friedel.
Lafollye, de, Titriren des Knpfers, 101, 447.
Laming'sche Masse, über die Schwefelung nnd Entschwefelung ders. (Henning) 102, 411.
Lamprophan nnd Amphithalit, Analyse ders. (Igelström) 100, 126.
Laspeyres, H., über die chemische Zusammensetzung des Prehnits, 102, 357.
Laut, Ch., über Pariser-Violett, 102, 317.
Lautsch, C. G., die Sättigungscapacität und Salze der Ueberjodsäure, 100, 65.
Lawen nnd Feldspath, Analysen einiger ders. (Hanghton) 101, 501.
Lazulith, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 483.
Lecanorsäure, Darstellung dess. (Hesse) 100, 164.
Lecoq, de s. Boisbandran.
Legirung von Kupfer, Silber nnd Gold, Analyse ders. (Damour) 101, 255.
Legirungen, über einige japanische (Pumpelly) 101, 439.
Lepiden (Zinin) 101, 161.
Lenchs, J. C., über den Bitterstoff des Hopfens und die Mittel denselben zu beseitigen, 101, 137.
Leuchtgas, über die Schwefelung und Entschwefelung der zur Reinigung dess. gebrauchten Masse (Henning) 102, 411; aus Petroleumrückständen, Analyse ders. (Relm) 102, 59; zur Analyse dess. und anderer brennbarer Gase (Grass) 102, 257.
Leucit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 478.
Lichtentwickelung bei der Oxydation des Kalinms und Natriums (v. Baumhauer) 102, 123.
Lielegg, A., über das Spectrum der Bessemerflamme, 100, 383.
Limpricht, über die gechlorten Toluole, 100, 431.
Lingula ovalis, Zusammensetzung ders. (Hilger) 102, 419.
Linnemann, E., Darstellung des Diallyls, 100, 380; Verwandlung des Propylenoxyds in Aceton, 100, 380.
Lippmann, E., über die unterjodige Säure und ihre Verbindnngen mit den Kohlenwasserstoffen, 100, 479; s. a. Michaelson.
Löslichkeit einiger Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) 102, 233.
Lösungen, nentrale, Reductionen ders. (Lorin) 100, 128; übersättigte, über dies. (Lecoq de Boisbaudran) 100, 307; — —, Trennung der linksdrehenden von den rechtsdrehenden Tartraten durch dies. (Gernez) 100, 315.
Löwe, J., über die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure, 102, 111.
Longuinine, V., wasserentziehende Mittel :: aromatischen Aldehyden, 102, 58.

Lorin, über die Reductionen von neutralen Lösungen, 100, 128.
Lossen, W., über das Atropin, 100, 426.
Ludwig, E., Zusammensetzung des Glaukodot, 100, 446.

M.

Maassanalytische Bestimmungen. Titrirung zusammengesetzter Aetherarten (Wanklyn) 101, 441; zur Titrirung der Essigsäure (Merz) 101, 301; Bestimmung löslicher Ferro- und Ferridcyanverbindungen und eine Titerstellung für Chamäleon (Gintl) 101, 361; acidimetrische Bestimmung des Kieselfluorrubidiums (Stolba) 102, 1; Titrirung des Kupfers (de Lafollye) 101, 447.
Macadam, St., über ein Surrogat in der Papierfabrikation, 101, 447.
Märker, C., schwefelhaltige Derivate des Toluols, 100, 444.
Magnesia, kohlensaure, Löslichkeit ders. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) 102, 237; schwefelsaure, Zersetzung ders. bei hoher Temperatur (Bousslngault) 102, 91.
Magnesiaglas (Pelouze) 101, 454.
Magnesiasalze und Kalksalze, Reactionen ders. (Hunt) 101, 378.
Magnesit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 481.
Magnesium, über Verbindungen dess. mit Metallen und Metalloiden (Parkinson) 101, 375; :: Oxyden (v. Dems.) 101, 377.
Magneteisenerz, Darstellung dess. sowie Darstellung von titanhaltigem Magneteisenerz und krystallisirtem Titaneisenerz (Rose) 102, 390 u. 395; —, Eisenglanz und Titaneisenerz, :: Phosphorsalz vor dem Löthrohr (v. Dems.) 101, 223.
Malakolith, über dens. (Haushofer) 102, 35.
Malin, G., über ein Derivat der Rufigallussäure, 100, 343; über das Oxydationsproduct des Isodulcits, 102, 63; eine Lösung von Campher in Steinöl, :: Kalium, 102, 63.
Mallet, A., neue Bereitungsweise des Sauerstoffs, 101, 254.
Malonsäure, über dies. (Heintzel) 100, 185.
Maly, R. L., über einige Derivate des Thiosinnamins, 100, 321.
Mangan, Trennung dess. von Kobalt und Nickel (Terreil) 100, 52; kohlensaures, Löslichkeit dess. in kohlensäurehaltigem Wasser (Wagner) 102, 236.
Manganepidot oder Piemontit (Igelström) 101, 432.
Mangankiesel, schwarzer, Stratopeït, Traulit, Neotokit, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 121.
Manganoxydul, binitrophenylsaures (Gruner) 102, 226.
Maranham (Copaivabalsamsorte) (Flückiger) 101, 244.
Margarit, Zusammensetzung dess. (Jackson) 101, 437; —, Andesin und Diaspor, Analysen ders. (v. Dems.) 101, 443.
Marignac, C., über einige Doppelfluoride des Antimons und Arsens, 100, 398; über Hermann's Untersuchungen das Niobium, Tantal

und Ilmenium betreffend, 101, 459; Versuche über die Trennung der Niobsäure von der Titansäure, Analyse des Aeschynits, 102, 448.
Martius, C. A., über das Binitronaphtol, 102, 442.
Maskelyn, über Melaconit und Tenorit, 101, 503.
Mattencci, M., über die Adhäsion der Gase an der Oberfläche fester Körper, 101, 256.
Mauersalpeter, Soda als sogenannter (Ritthausen) 102, 375.
Meerwasser, Analyse dess. an der Küste von Spalato (Vierthaler) 102, 382.
Mène, Ch., Gewinnung von Eisenvitriol aus Hohofenschlacken, 100, 315; Stickstoffbestimmungen in organischen Substanzen, wie Düngemittel u. s. w., 101, 442.
Mejonit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 479.
Melaconit und Tenorit, über dies. (Maskelyn) 101, 503.
Menschenfett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) 102, 241.
Mercurammoniumoxyrhodanid (Philipp) 102, 182.
Mergel, dolomitreicher (Ritthausen) 102, 369.
Merz, G., einige Beiträge zur Experimentalchemie, 101, 261; zur Titrirung der Essigsäure, 101, 301.
Merz, V. s. Nadler.
Mesitin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 481.
Mesitylen (Mesitylol), über dass. (Fittig) 102, 245.
Mesitylendiamin (v. Dems.) 102, 246.
Mesitylensäure (v. Dems.) 102, 248.
Mesitylenschwefelsäure (v. Dems.) 102, 247.
Metabenzylbisulfür und Benzylsulfür (Märker) 100, 444.
Metabenzylsulfhydrat (Otto u. Ostrop) 102, 254.
Metallsalzvegetationen, Erzeugung baum- und strauchartiger (Böttger) 101, 295.
Metallurgische Methoden, über dies. von Whelpley u. Storer (Hunt) 102, 362.
Meteoreisen von Lénarto, über das in dems. eingeschlossene Gas (Graham) 102, 191; ein neues, der Colorado Meteorit (Smith) 101, 499; neue Fundstätte dess. im nördlichen Mexiko (Shepard) 101, 501.
Meteorit von Colorado, ein neues Meteoreisen (Smith) 101, 499.
Meteoriten, Analysen zweier (Haughton) 101, 498.
Methylaceton (Frankland u. Duppa) 101, 52.
Methylsalicyl, Benzo-, Di- und Aethylsalicyl, die Hydrüre ders. (Perkin) 102, 342.
Methylsalicylsäure, über dies. (Gräbe) 100, 182; Aethyläther ders. (v. Dems.) 100, 183.
Methylxylol und Aethylxylol, über dies. (Fittig u. Ernst) 100, 174.
Michaëlis, W., über den Portland-Cement, 100, 257.
Michaelson, C. u. Lippmann, über das Phenylglykokoll, 100, 185.
Milch einer Katze, Analyse ders. (Commaille) 100, 316.

Mineralanalysen. Aeschynit (Marignac) 102, 448; Andesin, Margarit und Diaspor (Jackson) 101, 443; Anthracit (Dumas) 101, 311; Arksutit, dimetrischer Pachnolith (Hagemann) 101, 382; Berzelianit, Crookesit und Eukairit (Nordenskjöld) 102, 456; Ekmannit, Hydrotephroit und Pyroaurit (Igelström) 100, 183; Fahlerz und Nakrit (Smith) 101, 497; weisser Ueberzug der innern schwarzen Masse eines Feuersteins (Frisch) 102, 128; Glaukodot (Ludwig) 100, 446; — von Hakansbö (v. Kobell) 102, 409; Ilisingerit, Skotiolit, Traulit, Neotokit, Mangankiesel, Stratopeït, Wittingit, Gillingit (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 120; Ilmenorutil (Hermann) 100, 100; Kryophyllit (Cooke) 101, 469; Lamprophan und Amphithalit (Igelström) 100, 126; blasige augitische Lava, Lava von Dunedin und grüner Orthoklas von Grönland (Haughton) 101, 501; Malakolith und Glaukonit von Havre (Haushofer) 102, 35; Manganepidot (Piemontit), Richterit (Manganhornblende), Cataspilit und Hyalophan (Igelström) 101, 432; grünes Mineral aus dem Berner Oberland, Serpentin aus dem Malenkerthal und Kalkspath von Merligen (v. Fellenberg) 101, 32; dolomitreicher Mergel (Rittshausen) 102, 369; Nickel-Kobalterz von Dobschau (Zerjau) 100, 255; Oerstedtit (Forchhammer) 100, 105; Phosphorit von Diez in Nassau (Petersen) 100, 316; Prehnit (Laspeyres) 102, 357; Rewdanskit (Hermann) 102, 405; Richmondit, Osmelith, Neolith (Kenngott) 101, 6; verschiedene Selenüre der Minen von Cacheuta (Domeyko) 100, 506; Smirgel von Chester in Massachusets, Biotit, Margarit und Corundophilit (Smith) 101, 437; Staurolith, Fahlerz aus Wermland, Prehnit von Upsala (Paykalt) 100, 62.

Minerale, verschiedene, alkalische Reaction ders. (Kenngott) 101, 1.

Mineralien, neue. Lamprophan und Amphithalit (Igelström) 100, 126; Hydrotephroit, Ekmannit und Pyroaurit (v. Dems.) 100, 183; grünes Mineral aus dem Berner Oberland (v. Fellenberg) 101, 32; der dimetrische Pachnolith, der Arksutit (Hagemann) 101, 382; Kryophyllit (Cooke) 101, 468; über phosphorsäurehaltige Ablagerungen (Petersen) 100, 316; (Völcker) 101, 503; Partzit (Arents) 102, 378.

Mineralwässer, Analyse des Sauerbrunnens von Ebriach in Kärnthen (Allemann) 101, 317; der Ursprungsquelle in Baden bei Wien (Kónya) 101, 317 u. 102, 464; der Mineralquelle von Sztojka in Siebenbürgen (Wolff) 101, 318; des Sauerbrunnens bei Wiener Neustadt (Reiner) 102, 58; des Mineralwassers zu Neumarkt in der Oberpfalz (Buchner) 102, 209; der Schwefelquellen von Spalato (Vierthaler) 102, 381; Emmaquelle zu Gleichenberg in Steiermark (Gottlieb) 102, 472; s. a. Wasser.

Mirbanöl (Nitrobenzol), quantitative Bestimmung dess. im Bittermandelöle (Wagner) 101, 56.

Mokume, eine japanische Legirung (Pumpelly) 101, 440.

Molybdänsäure und deren Salze (Ulik) 101, 61.

Monamine, aromatische, Verwandlung ders. in kohlenstoffreichere Säuren (Hofmann) 100, 241.
Monaminplatinajodid (Cleve) 100, 27.
Monier, Em., Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem oxalsauren Kalk, 100, 447
Monoacetylbutylmilchsaures Aethyloxyd (Gal) 101, 287.
Monoacetylglykoläther (v. Dems.) 101, 284.
Monobutyrylbutylmilchsaures Aethyloxyd (v. Dems.) 101, 287.
Monochloressigsäure, Wirkung ders. auf Aethylen (Schützenberger u. Lippmann) 100, 187.
Mononitroparaoxybenzoësaures Aethyl (Barth) 100, 369.
Mühlhäuser, A., über Naphtocyaminsäure, 102, 353.
Müller, A., chromometrische Studien über Ferridsulfat, 101, 193; über einige chromatische Verhältnisse des Annattos, Ferridacetats und Kaliumbichromats, 101, 204.
Mulder, E., Trisulfocarbonsäure-Acetonium, 101, 401.
Muscovit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 477.
Musivgold oder Zinnbronze (Wagner) 102, 308.

N.

Nadler, G. u. Merz, über das Chinolinblau, 100, 129.
Nakrit und Fahlerz, Analysen ders. (Smith) 101, 497.
Naphthalin, über neue Eigenschaften des reinen (Vohl) 102, 29; Reaction auf dass. (v. Dems.) 102, 31; Binitrophenylsäure und dass. (Gruner) 102, 228.
Naphtocyaminsäure, über dies. (Mühlhäuser) 102, 353.
Naphtylalkohol (Griess) 101, 90.
Natrium und Kallum, über Lichtentwickelnng bei der Oxydation ders. (v. Banmhauer) 102, 123.
Natriumchromrhodanid (Rösler) 102, 316.
Natrium-Tantalfluoride (Hermann) 100, 396.
Natron, essigsaures, das geeignetste Salz zur Erzengung grosser Wärme beim Krystallisiren seiner übersättigten Lösung (Böttger) 101, 288.
Natron-Platinoxydul, unterschwefligsaures (Schottländer) 100, 381.
Nebennieren, chemische Bestandtheile ders. (Holm) 100, 150.
Neolith, Richmondit und Osmellth, über dies. (Kenngott) 101, 6.
Neotolit, Tranlit, Stratopeit und schwarzer Mangankiesel, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 121.
Nephelin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 477.
Neurin und Cholin, die Identität ders. (Dybkowsky) 100, 153; und Sinkalin (Claus u. Keesé) 102, 24.
Nickel, Trennung dess. vom Kobalt und Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel (Terreil) 100, 52; Darstellung dess. aus dem Rewdanskit (Hermann) 102, 405; und Kobalt, über die Aequivalente ders. (Sommarnga) 100, 106.

Nickel-Kobalterz von Dobschau, Analyse ders. (Zerjau) 100, 255.
Nickeloxydul, binitrophenylsaures (Gruner) 102, 226.
Nicklès, J., über das Bleichlorid, 100, 494.
Niobium, Oxydationsstufen dess. (Delafontaine) 100, 117; —, Ilmenium und Tantal, über Hermann's Untersuchungen über dies. (Marignac) 101, 459; fortgesetzte Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen (Hermann) 102, 399.
Niobiumbioxyd (Delafontaine) 100, 118.
Nioboxydul (v. Dems.) 100, 117.
Niobsäure, Trennung ders. von der Titansäure und Analyse des Aeschynits (Marignac) 102, 448.
Nitratcyanin (Nadler u. Merz) 100, 135.
Nitrile, über einige (Engler) 102, 355.
Nitrobenzol, Bestimmung dess. im Bittermandelöl (Wagner) 101, 56.
Nitrobenzylchlorid und Bichlortoluol (Beilstein u. Geitner) 100, 436.
Nitromesitylendiamin (Fittig) 102, 247.
Nitromesitylensäure (v. Dems.) 102, 248.
Nitroparaoxybenzoësäure (Barth) 100, 368.
Nitroxylol, Darstellung dess. (Beilstein u. Kreusler) 101, 346.
Nöllner, C., über die Entstehung der Salpeter- und Boraxlager in Peru, 102, 459.
Nordenskjöld, A. E., die Selenmineralien von Skrikerum, 102, 456; s. a. Cleve.

O.

Oberteich und Pregel, Analyse des Wassers ders. (Werther) 100, 499.
Ochsenfett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) 102, 240.
Oelbildendes Gas mit Ozon, die Verbindbarkeit ders. (Schönbein) 102, 162.
Oele, ätherische, über das Drehungsvermögen einiger (de Vry) 101, 505.
Oenanthyliden und Capryliden (Rubien) 102, 311.
Oenanthylsäure (Frankland u. Duppa) 101, 53.
Oerstedtit, Zusammensetzung dess. (Forchhammer) 100, 105.
Ohly u. Philipp s. Hübner.
Olivin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 480.
Olszewsky, Analyse eines Portland-Cement von Powunden, 102, 376; Soda als sogenannter Mauersalpeter, Analyse ders., 102, 375.
Oppenheim, A., Untersuchungen über die Isomerie des Chloräthyls und des gechlorten Propylen, 102, 338.
Ordinaire, O., über ein bromhaltiges Derivat der phosphorigen Säure, 100, 505.
Orleansfarbstoff, zur Kenntniss dess. (Stein) 102, 175.
Orseilleflechten, über die wichtigsten (Hesse) 100, 164; über einige Varietäten ders. (Stenhouse) 101, 399.
Orsellinsäure (Hesse) 100, 167.

Orthoklas, Sanidin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 480; grüner, und einige Laven, Analysen ders. (Haughton) 101, 501.
Osmelith, Richmondit und Neolith, über dies. (Kenngott) 101, 6.
Osmium, zur Kenntniss dess. (Wöhler) 100, 407.
Ostrop, H. s. Otto.
Otto, R., über das Thallium, 102, 185.
Otto, R. u. Ostrop, Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid, 102, 27; über benzolschweflige und toluolschweflige Säure, 102, 250.
Oudemans, A. C., jun., chemische Untersuchung einiger Ost-Indischen Fettarten, 100, 409; Untersuchung eines vorzüglichen aus Surinam stammenden Palmfettes, 100, 424.
Oxalsäure, über eine neue Methode der Synthese ders. und ihrer Homologen (Berthelot) 101, 278.
Oxanthracen, Anthracen und Benzyl (Limpricht) 100, 432.
Oxychinon (Malin) 100, 345.
Oxyphensäure, Gallussäure und Pyrogallussäure, über die Bromderivate ders. (Hlasiwetz) 101, 63.
Oxyvaleriansäure (Valerolactinsäure) und deren Salze (Clark und Fittig) 100, 177.
Ozon, über die Anwesenheit dess. in der atmosphärischen Luft (Schönbein) 101, 321; Gehalt des blauen Guajakharzes an dems. (v. Dems.) 102, 155; über den Nachweis und die Anwesenheit dess. in der Atmosphäre (Huizinga) 102, 193; mit Cyanin, über die Verbindbarkeit ders. (Schönbein) 102, 161; mit ölbildendem Gase, die Verbindbarkeit ders. (v. Dems.) 102, 162.

P.

Pachnolith und Arksutit, Analysen ders. (Hagemann) 101, 382.
Palladium, Trennung des Kupfers von dems. (Wöhler) 100, 440.
Palmfett, Untersuchung eines vorzüglichen (Oudemans) 100, 424.
Palmitinsäure und Cholesterin im Fette des Roggensaamens (Rittshausen) 102, 324.
Papierfabrikation, Surrogat in ders. (Macadam) 101, 447.
Para-Amidotoluylsäure (Beilstein u. Kreusler) 101, 355.
Para-Chlortoluylsäure (v. Dems.) 101, 359
Para-Diazoamidotoluylsäure, -Chlortoluylsäure und -Oxytolnylsäure (v. Dems.) 101, 359.
Para-Nitrooxytoluylsäure (v. Dems.) 101, 360.
Para-Nitrotoluylsäure, über dies. nnd deren Derivate (v. Dems.) 101, 343.
Paranitrotoluylsäure-Amid und Nitril (v. Dems.) 101, 353.
Paraoxybenzoësäure und deren Salze (Barth) 100, 366; :: Phosphorsuperchlorid (v. Dems.) 100, 373.
Paraoxybenzoësaures Aethyl (v. Dems.) 100, 368; Nitroderivate dess. (v. Dems.) 100, 369.
Paraoxytoluylsäure (Beilstein u. Kreusler) 101, 360.

Parkinson, J., über die Verbindungen des Magnesiums, 101, 375.
Partzit, ein neues Mineral (Arents) 102, 378.
Paykalt, C. W., Mineralanalysen von Staurolith, Fahlerz aus Wermland und Prehnit von Upsala, 100, 62.
Pelouze, J., über das Glas, 101, 449.
Pennin, Hydrargillit, Pyrophyllit, Chlorit und Klinochlor, Mittheilungen über dies. (Kenngott) 101, 17.
Pentahirolin (Williams) 102, 337.
Perkin, W. H., über die Basicität der Weinsäure, 101, 390; die Hydrüre des Benzo-, Di-, Methyl- und Aethylsalicyls, 102, 342.
Petersen, Th., Phosphorit von Diez in Nassau, 100, 316; ein Beitrag zum Sodaprocess, 100, 402.
Petroleumrückstände, Analyse eines Leuchtgases daraus (Reim) 102, 59.
Pfaundler, L., über die Wärmecapacität der Schwefelsäurehydrate, 101, 507.
Pfeffermünzöl, über das Drehungsvermögen dess. (de Vry) 101, 505.
Pharaoschlange, über eine schwarze (Hübner) 102, 187.
Phenakonsäure (Carius) 102, 244; -Aether (v. Dems.) 102, 245.
Phenol aus Anisol (Graebe) 100, 178.
Phenoldiazobenzol und Phenolbidiazobenzol (Griess) 101, 80.
Phenole, die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in dies. (Würtz) 102, 430.
Phenose und Benzensäure (Carius) 100, 179.
Phenyldiazobrombenzolimid (Griess) 101, 84.
Phenylglykokoll, über dass. (Michaelson u. Lippmann) 100, 185.
Phenylmethidamin (Wolff) 101, 171.
Phenylsulfhydrat (Otto u. Ostrop) 102, 254.
Phenyltolylamin, ein Isomeres dess. (Fleischer) 100, 439.
Philipp, J., über die Rhodanverbindungen des Quecksilbers, 101, 180.
Philipps, A., zur Unterscheidung künstlich gefärbter Rothweine von ächten, 101, 320.
Phipson, eine einfache Methode um Jod und Brom in derselben Flüssigkeit zu erkennen, 102, 184.
Phosphor, Krystallisation dess. durch Sublimation (Blondlot) 100, 319.
Phosphorchlorür und Jodäthyl :: Zink (Chapman u. Smith) 102, 320.
Phosphorige Säure und deren Salze (Rammelsberg) 100, 10 u. 101, 184; über ein bromhaltiges Derivat ders. (Ordinaire) 100, 505; Einwirkung von Brom und Jod auf dies. (Gustavson) 101, 123.
Phosphorit von Diez (Petersen) 100, 316.
Phosphormagnesium (Perkinson) 101, 376.
Phosphormolybdänsäure zur Prüfung auf Alkalimetalle (Debray) 100, 64.
Phosphorsäurehaltige Mineralien, über die Ablagerungen ders. (Völcker) 101, 503.

Phosphorsäurelösungen, wässerige, über das spec. Gew. ders. (Watts) 101, 58.
Physiologische Chemie. Die Identität des Cholins und des Neurins (Dybkowsky) 100, 153; über das Hämatoidin (Holm) 100, 142; Analyse der Milch einer Katze (Commaille) 100, 316; Bedeutung des Kochsalzes für den menschlichen Organismus (Verson u. Klein) 101, 62; über die chemischen Bestandtheile der Nebennieren (Holm) 100, 150; über den Stoffumsatz im thierischen Organismus (Seegen) 101, 126.
Physostigmin, über dass. (Hesse) 101, 505.
Piemontit s. Manganepidot.
Pieper, O., ein Chlorproduct des Toluols, 102, 188.
Pikrammoniumjodid (Gauhe) 101, 306.
Pikrammoniumjoddioxyd, schwefelsaures (v. Dems.) 101, 308.
Pikrammonoxyd, saures schwefelsaures (v. Dems.) 101, 310.
Pikrinsäure, Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf dies. (Heintzel) 100, 196; Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dies. (v. Dems.) 100, 209; eine galvanische Kette mit ders. (Duchemin) 102, 55.
Pykroerythrin (Hesse) 100, 167.
Platinbasen, über dies. (Hadow) 100, 30.
Platinchlorid und Goldchlorid, über einige Verbindungen ders. (Weber) 101, 42.
Platinfabrikation, Magnesium etc. (Wagner) 102, 125.
Platinoxydhydrat :: schwefliger Säure (Birnbaum) 100, 123.
Platinverbindungen, über brom- und jodhaltige ammoniakalische (Cleve) 100, 22.
Portland-Cement von Powunden, Analyse dess. (Olszewsky) 102, 376; s. a. Cement.
Pregel und Oberteich bei Königsberg, Analyse ders. (Werther) 100, 499.
Prehnit von Upsala, Analyse dess. (Paykalt) 100, 63; chemische Zusammensetzung dess. (Laspeyres) 102, 357.
Propylen, gechlortes, und Chloräthyl, Untersuchung über die Isomerie ders. (Oppenheim) 102, 338.
Propylenoxyd, Verwandlung dess. in Aceton (Linnemann) 100, 380.
Proteïnstoffe, Reaction auf dies. (Ritthausen) 102, 376.
Protocatechusäure, über dies. (Barth) 101, 120.
Pseudomorphin, über dass. (Hesse) 101, 494.
Pumpelly, R., über einige japanische Legirungen, 101, 439.
Puzzolane, Trass, Santorinerde, Analyse ders. (Michaelis) 100, 258.
Pyroaurit, Ekmannit und Hydrotephroit, neue Mineralien und Analyse ders. (Igelström) 100, 183.
Pyrogallussäure, Gallussäure und Oxyphensäure, über die Bromderivate ders. (Hlasiwetz) 101, 63.
Pyrop, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 478.
Pyrophosphorsäure, über dies. (Gladstone) 102, 367.

Pyrophyllit, Hydrargillit, Pennin, Chlorit und Klinochlor, Mittheilungen über dies. (Kenngott) 101, 17.
Pyrus Malus und *Aesculus Hippocastanum*, über die Stammrinde ders. (Rochleder) 102, 103.

Q.

Quecksilberoxyd, binitrophenylsaures (Gruner) 102, 225.
Quecksilberrhodanverbindungen (Philipp) 101, 180.
Quercitrin, über dass. (Rochleder) 100, 53.
Quetschhahn, ein neuer (Gintl) 100, 440.

R.

Rammelsberg, C., phosphorige Säure u. deren Salze, 100, 10 u. 101, 184.
Rangoon-Erdöl, Untersuchung dess. (Warren u. Storer) 102, 441.
Reductionen von neutralen Lösungen, über dies. (Lorin) 100, 128.
Reim, Fr., Analyse von Leuchtgas aus Petroleumrückständen, 102, 59.
Reindel, Fr., über einige basische Kupfersalze, 100, 1; über einige Doppelcyanüre, 100, 6; über das Berlinerblau, 102, 38; über einige Ferrocyanür- und Ferrocyanidverbindungen, 102, 43; über basische Kupfersulfate, 102, 204; über Blausäureentwickelung aus Kaliumferrocyanür und Schwefelsäure, 102, 207; das lösliche Berlinerblau, 102, 256.
Reiner, Analyse des Sauerbrunnen bei Wiener Neustadt, 102, 58.
Reinicke, A. s. Schulze.
Rembold, Untersuchung der Bestandtheile der Tormentillwurzel, 102, 62.
Rewdanskit, ein neues Nickelerz, Darstellung des Nickels daraus (Hermann) 102, 405.
Regnauld, J., über das Thalliumamalgam, 101, 255.
Rhodanverbindungen des Chroms (Rösler) 102, 316; des Quecksilbers (Phillpp) 101, 180.
Rhöadin, über dass. (Hesse) 100, 429.
Rhöagenin (v. Dems.) 100, 430.
Riban, J., über das Coriamyrtin, 100, 303.
Richterit (Manganhornblende) (Igelström) 101, 433.
Richmondit, Osmelith und Neolith, Mittheilungen über dies. (Kenngott) 101, 6.
Rinman, L., über den Stickstoffgehalt im Stahl und Roheisen, sowie über die Beschaffenheit der Kohle im gehärteten und ungehärteten Stahl, 100, 33.
Ritthausen, über einige Bestandtheile des Roggensaamens, 102, 321; dolomitreicher Mergel, 102, 369; lithionhaltiger Mergel, 102, 371; Blasenstein (eines Ochsen) von Kieselerde, 102, 374; Soda als sogenannter Mauersalpeter, 102, 375; Reaction auf Proteïnstoffe, 102, 376.

Roccella fuciformis und *tinctoria*, über die wichtigsten Orseilleflechten (Hesse) 100, 164.
Rösler, J., über einige Chromrhodanidverbindungen, 102, 316.
Roggensaame, einige Bestandtheile dess. (Ritthausen) 102, 321.
Roheisen und Stahl, Stickstoffgehalt in dems sowie über die Beschaffenheit der Kohle im gehärteten und ungehärteten Stahl (Rinman) 100, 33.
Rochleder, Fr., über das Quercitrin, 100, 53; die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaums, 100, 247; zur Elementaranalyse organischer Substanzen, 100, 251; Wirkung nascirenden Wasserstoffs auf Chinin, Cinchonin und Caffeïn, 100, 256; über den Gerbstoff der Rosskastanie, 100, 346; über *Aesculus Hippocastanum*, 101, 415; über Aescigenin und einige damit verwandte Stoffe, Caïncin und Chinovin, 102, 16; über das Saponin, 102, 98; über die Stammrinde von *Pyrus Malus* und *Aesculus Hippocastanum*, 102, 103.
Roman-Cemente, Zusammensetzung einiger (Michaelis) 100, 260.
Rosanilin, Bezieh. dess. zur Rosolsäure (Caro u. Wanklyn) 100, 49.
Roscoe, Isomorphismus von Thallium- mit Kalium- und Ammoniumverbindungen, 101, 56.
Rose, G., über Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohrs und über Darstellung der Titansäure und ihrer allotropischen Zustände, 101, 217; über Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohrs, 102, 385.
Rosolsäure, Beziehungen ders. zum Rosanilin (Caro u. Wanklyn) 100, 49; über die Bildung ders. (Caro) 101, 490.
Rosskastanie, verschiedene Bestandtheile ders. (Rochleder) 100, 346; 101, 415; 102, 103.
Rothweine, Unterscheidung künstlich gefärbter von ächten (Philipps) 101, 320.
Rubidium, über das Kieselfluorrubidium (Stolba) 102, 1.
Rufigallussäure, über ein Derivat ders. (Malin) 100, 343.
Runge, Vorkommen und Gewinnung des Bernsteins im Samlande, 102, 120.
Rutil, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 483; Darstellung dess. durch Schmelzung der Titansäure und des Titaneisenerzes mit Phosphorsalz (Rose) 102, 397; und amorphe Titansäure, Darstellung ders. (v. Dems.) 102, 385.
Rynchonella, Untersuchung der Schaale von (Hilger) 102, 420.

S.

Sättigungscapacität der Ueberjodsäure (Lautsch) 100, 65; (Fernlunds) 100, 99.
Säuren, organische, Synthese ders. mittelst chloriger Säure (Carius) 102, 242.
Safran, Farbstoff dess. (Weiss) 101, 65.

Salkowski, E., über das hippursaure Eisenoxyd und die Bestimmung der Hippursäure, 102, 327.
Salpeterlager und Boraxlager, Entstehung ders. in Peru (Nöllner) 102, 459.
Salpetersäure, über Pugh's Bestimmung ders. (Chapman u. Schenck) 102, 380; und ihre Salze, die Einwirkung reducirender Körper auf dies. (Terreil) 100, 476; und salpetrige Säure, Einwirkung der schwefligen Säure auf dies., Bildung von Stickoxydul (Weber) 100, 37.
Salpetrige Säure, Bestimmung ders. durch übermangansaures Kali (Knbel) 102, 229.
Salze, schwefelsaure, Zersetzung ders. bei hoher Temperatur (Boussingault) 102, 90.
Samadera indica, Oel von (Ondemans) 100, 413.
Sanidin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 480.
Santorinerde, Trass, Puzzolane, Analysen ders. (Michaelis) 100, 258.
Saphir aus der Smirgelgrube von Chester (Smith) 101, 448.
Sapogenin (Rochleder) 102, 99.
Saponin, über dass. (v. Dems.) 102, 98.
Sauerbrunnen von Ebriach in Kärnthen, Analyse dess. (Allemann) 101, 317; bei Wiener Neustadt, Analyse dess. (Reiner) 102, 58.
Sauerstoff, neue Bereitungsweise dess. (Mallet) 101, 254; Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und anderen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen auf das Wasser (Schönbein) 102, 145; beweglich-thätiger, die Anwesenheit dess. in organischen Materien (v. Dems.) 102, 155.
Scheelit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 483.
Schenck s. Chapman.
Schiessbaumwolle, Einwirkung der Alkalimetalle auf dies. (Scott) 101, 447; über dies. (Abel) 101, 488.
Schlebusch, Chlorvaleriansäure, Valerolactinsäure und Butalanin, 102, 313.
Schönbein, C. F., über die Anwesenheit des Ozons in der Luft, 101, 321; über die durch die flüssigen Kohlenwasserstoffe und andere kohlenstoffreiche Materien bewirkte Beschleunigung der Oxydation des wasserfreien Weingeistes und der damit verknüpften Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, 100, 469; die Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und anderen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs auf das Wasser, 102, 145; die Anwesenheit des beweglich-thätigen Sauerstoffs in organischen Materien, 102, 155.
Schottländer, unterschwefligsaures Natron-Platinoxydul, 100, 381.
Schrötter, über Lamy's Thalliumglas, 101, 319.
Schützenberger u. Lippmann, Wirkung der Monochloressigsäure auf Aethylen, 100, 187.
Schulze, E. u. Reinicke, Elementarzusammensetzung einiger thierischer Fette, 102, 239.

Schunck, E., Bestandtheile des menschlichen Harns, 100, 125.
Schwefelchlorür, über einige Eigenschaften dess. (Chevrier) 100, 481; Einwirkung dess. auf Metalle und einige Schwefelverbindungen (Baudrimont) 101, 46.
Schwefelindium (Winkler) 102, 293.
Schwefelkohlenstoff zur Vertilgung schädlicher Thiere (Cloëz) 100, 314; über ein Hydrat dess. (Duclaux) 102, 183.
Schwefelmagnesium (Parkinson) 101, 377.
Schwefelmetalle, Krystallisation einiger (Sidot) 100, 310.
Schwefelquellen, Analyse ders. in Spalato (Vierthaler) 102, 381.
Schwefelsäure, Wärmecapacität der Hydrate ders. (Pfaundler) 101, 507; Zersetzung der Salze ders. bei hoher Temperatur (Boussingault) 102, 90.
Schwefelsäureoxychlorid, :: organischen Substanzen (Baumstark) 100, 382.
Schwefeltantal (Hermann) 100, 392.
Schweflige Säure, Einwirkung ders. auf salpetrige und Salpetersäure, Bildung von Stickstoffoxydul dabei (Weber) 100, 37; :: Platinoxydhydrat (Birnbaum) 100, 123.
Schweinefett, Elementarzusammensetzung dess. (Schulze u. Reinicke) 102, 240.
Scott, Wentw. L., Einwirkung der Alkalimetalle auf die Schiessbaumwolle, 101, 447.
Secchi, die Durchsichtigkeit des rothglühenden Eisens, 102, 55.
Seegen, über den Stoffumsatz im thierischen Organismus, 101, 126.
Seidengarn und Seidenzeuge, Prüfung ders. auf Beimischung von Wolle (Wagner) 101, 126.
Selenmineralien von Skrikerum (Nordenskjöld) 102, 456.
Selenüre der Minen von Cacheuta (Domeyko) 100, 506.
Serpentin, grünes Mineral aus dem Berner Oberland und Kalkspath aus Merligen, Analysen ders. (Fellenberg) 101, 32.
Shakdo, eine japanische Legirung (Pumpelly) 101, 439.
Shepard, C. U., neue Fundstätte von Meteoreisen im nördlichen Mexiko, 101, 501.
Sidot, T., Krystallisation einiger Schwefelmetalle, 100, 310.
Siersch, A., Verhalten von Zink und Zinkoxyd gegen Kochsalz, 100, 507; über die Darstellung der Fettalkohole, 102, 311.
Silberchromrhodanid (Rösler) 102, 317.
Silberoxyd und Silberoxydul, über die Hydrate ders. (Weltzien) 100, 504; binitrophenylsaures (Gruner) 102, 225; gallussaures, über dass. (Barfoed) 102, 314.
Silberoxydulhydrat und Silberoxydhydrat (Weltzien) 100, 504.
Silicate s. a. Kolloid-Silicate.
Silicium, über einige Verbindungen dess. und über die Analogien dess. mit dem Kohlenstoff (Friedel u. Ladenburg) 101, 273.
Silicononyl-Alkohol, über Friedel und Craft's (Gentele) 100, 449.

Simpson, M., Dijodaceton, 102, 380.
Sinchu (Pumpelly) 101, 440.
Sinkalin und Neurin, über dies. (Claus u. Keesé) 102, 24.
Skotiolit und Hisingerit etc., Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 120.
Smirgel, über dens. von Chester in Massachusets (Smith) 101, 435.
Smith, J. L., Smirgel von Chester in Massachusets, 101, 435; Fahlerz und Nakrit, 101, 497; der Colorado-Meteorit, ein neues Meteoreisen, 101, 499; s. a. Chapman.
Smithsonit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 481.
Soda, calcinirte, zur Prüfung ders. (Frisch) 100, 254; als sogenannter Mauersalpeter (Ritthansen) 102, 375.
Sodaprocess, ein Beitrag zu dems. (Petersen) 100, 402.
Sommaruga, E. v., Aequivalente von Kobalt und Nickel, 100, 106.
Spectrum der Bessemerflamme (Lielegg) 100, 303.
Sphalerit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 482.
Spodium, zur Bestimmung der Stickstoffkohle in dems. (Stolba) 101, 146.
Sztojka'er Mineralquelle, Analyse ders. (Wolff) 101, 318.
Städeler, G., Notiz über den Farbstoff des Eigelbs, 100, 148.
Stahl und Roheisen, über den Stickstoffgehalt ders. sowie über die Beschaffenheit der Kohle im gehärteten und ungehärteten Stahl (Rinman) 100, 33; über Wolfram-Bessemerstahl (Le Guen) 101, 314.
Staurolith, Analyse dess. (Paykalt) 100, 62.
Stein, W., zur Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen, 100, 55; zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde, 100, 64; Beitrag zur Kenntniss des Orleansfarbstoffs 102, 175.
Steinkohlentheer, über die festen Kohlenwasserstoffe dess. (Fritzsche) 101, 333.
Stenhouse, J., Darstellung des Berberins aus *Coscinium fenestrat.*, 101, 381; über einige Varietäten von Orseilleflechten, 101, 399; Binitrochlorphenylsäure, 102, 319.
Stickstoff, Umsatz dess. im thierischen Organismus (Seegen) 101, 126; Bestimmung dess. in organischen Substanzen, wie Düngemittel etc. (Mène) 101, 442; Bestimmung der stickstoffhaltigen Materien im Wasser (Wanklyn, Chapman u. Smith) 102, 333.
Stickstoffkohle, zur Bestimmung ders. im Spodium (Stolba) 101, 146.
Stickstoffoxydul, Bildung dess. bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrige Säure und Salpetersäure (Weber) 100, 37.
Stilbit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 474.
Stoffumsatz im thierischen Organismus, über dens. (Seegen) 101, 126.
Stolba, F., Analyse alterthümlicher Bronceobjecte aus der Sammlung des böhmischen Museums, 101, 139; zur Bestimmung der Stickstoffkohle im Spodium, 101, 146; quantitative Bestimmung des Bleis durch Fällung der Bleisalze durch Zink, 101, 150; Bestimmung des Wassergehalts krystallisirter Kieselfluorverbindungen, 101, 157; über

das Kieselfluorrubidium, 102, 1; über das krystallisirte Kieselfluorkupfer, 102, 7.
Storer, F. H. s. Warren u. a. Whelpley.
Stratopeït, Traulit, Neotokit und schwarzer Mangankiesel, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 121.
Streit, G., Darstellung von kohlensaurem Thalliumoxydul, 100, 191.
Strontian, schwefelsaurer, Zersetzung dess. bei hoher Temperatur (Boussinganlt) 102, 92.
Styrolen, über die isomeren Zustände dess. (Berthelot) 100, 311.
Sulfatcyanin nnd einige andere Cyaninsalze (Nadler u. Merz) 100, 139.
Sulfate und Phosphate, alkalische Reaction verschiedener Mineralien (Kenngott) 101, 5.
Sulfobenzid, Einwirkung des Chlors auf dass. (Otto u. Ostrop) 102, 27.
Sulfobenzol und Disulfobenzol, über dies. (Fleischer) 100, 436.
Sulfophenylenäthylen (Otto u. Ostrop) 102, 253.
Sulfotoluolamid (v. Dens.) 102, 252.
Sulfotoluolbromür (v. Dens.) 102, 252.
Sulfotoluolchlorür (v. Dens.) 102, 253.
Sulfotoluylenäthylen (v. Dens.) 102, 254.

T.

Tantal, Atomgewicht dess. sowie über die Zusammensetzung der Verbindungen des Metalls (Hermann) 100, 385.
Tantalchlorid, Tantaloxyd etc. (v. Dens.) 100, 392.
Tantalfluoride (v. Dens.) 100, 394.
Tantaloxyd, Schwefeltantal, Tantalchlorid, Tantalsäure und Kali (v. Dens.) 100, 392.
Tantalsäure (v. Dens.) 100, 391; und Kali (v. Dens.) 100, 392; und Natron (v. Dens.) 100, 393.
Tartrate, rechts- und linksdrehende, Trennung ders. durch übersättigte Lösungen (Gernez) 100, 315.
Terephtalsäure (Erlenmeyer u. Bulinginsky) 100, 439.
Terminalia Catappau, Fett von (Oudemans) 100, 418.
Terpenthinölhydrat, Terpin, natürliches Vorkommen dess. (Johnson u. Blake) 101, 504.
Terpin, (Terpenthinölhydrat), natürliches Vorkommen dess. (v. Dens.) 101, 504.
Terreil, A., Trennung des Kobalts vom Nickel und des Mangans von Kobalt und Nickel, 100, 52; die Einwirkung reducirender Körper auf die Salpetersäure und ihre Salze, 100, 476.
Tetrabromlecanorsäure (Hesse) 100, 165.
Tetrachlortoluol (Limpricht) 100, 435.
Tetrahirolin (Williams) 102, 336.
Tetrazodiphenyl-Verbindungen (Griess) 101, 91.
Thallium, über dass. (Otto) 102, 185; quantitative Bestimmnng dess.

(Carstanjen) 102, 88; Verbindungen dess. mit Schwefel (v. Dems.) 102, 76; Verbindungen dess. mit Selen (v. Dems.) 102, 79; — — mit Phosphor (v. Dems.) 102, 80; — — mit Arsen, Antimon und Zink (v. Dems.) 102, 82; — — mit Cadmium, Wismuth, Blei und Zinn (v. Dems.) 102, 83; — — mit Kupfer, Quecksilber, Aluminium und Magnesium (v. Dems.) 102, 84; — — mit Natrium und Kalium (v. Dems.) 102, 85.

Thalliumamalgam, über dass. (Regnauld) 101, 255.

Thalliumglas, Lamy's (Schrötter) 101, 319.

Thalliumoxydlösungen, Verhalten ders. (Carstanjen) 102, 87.

Thalliumoxydul, kohlensaures, Darstellung dess. (Streit) 100, 191; schwefelsaures, Flüchtigkeit dess. (Boussingault) 102, 94.

Thalliumoxydulsalze, Verhalten ders. (Carstanjen) 102, 86; über dies. (v. Dems.) 102, 129.

Thalliumsäure, über dies. (v. Dems.) 101, 55.

Thalliumtrioxyd, über das Auftreten dess. bei der Elektrolyse thalliumhaltiger Verbindungen, sowie über eine auffallende Eigenschaft dieses Oxyds (Böttger) 101, 294.

Thallium-, Kalium- und Ammoniumverbindungen, Isomorphismus ders. (Roscoe) 101, 56.

Thee, über die Bestandtheile dess. (Hlasiwetz) 101, 109.

Thevetia nereifolia (Cerbera Thevetia), Oel dess. (Oudemans) 100, 409.

Thewetin (v. Dems.) 100, 409.

Thiosinnamin, über einige Derivate dess. (Maly) 100, 321; :: Brom (v. Dems.) 100, 321.

Thiosinnaminbromochlorür (v. Dems.) 100, 325; -Goldbromid (v. Dems.) 100, 327; -Platinchlorid (v. Dems.) 100, 327.

Thiosinnamindibromür-Platinchlorid (v. Dems.) 100, 325.

Thon, feuerfester, aus der Umgebung von Basel (Goppelsröder) 101, 444.

Thone, verschiedene, Analysen ders. (Michaelis) 100, 263.

Thonerde, schwefelsaure, zur Erkennung freier Säure in ders. (Stein) 100, 64.

Thonerdeglas (Pelouze) 101, 452.

Thorpe, über den Kohlensäuregehalt der Luft, 101, 438.

Titaneisenerz, Eisenglanz und Magneteisenerz, :: Phosphorsalz vor dem Löthrohr (Rose) 101, 223; :: Borax, Darstellung von krystallisirtem und titanhaltigem Magneteisenerz (v. Dems.) 102, 395.

Titanit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 480.

Titansäure, Darstellung ders. in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen und die Darstellung krystallisirter Körper mittelst des Löthrohrs (Rose) 101, 217; :: Phosphorsalz vor dem Löthrohr (v. Dems.) 101, 218; Trennung der Niobsäure von ders. und Analyse des Aeschynits (Marignac) 102, 448; Verhalten ders. gegen Borax, Darstellung von Rutil und amorpher Titansäure (Rose) 102, 385.

Tolaescin (Rochleder) 101, 417.

Toluidin und Benzylamin, über dies. (Gentele) 100, 452.
Toluol, schwefelhaltige Derivate dess. (Märker) 100, 144; :: Brom (Beilstein) 101, 167; ein Chlorproduct dess. (Piepef) 102, 188.
Toluole, über die gechlorten (Limpricht) 100, 431; (Beilstein u. Geitner) 100, 435.
Toluolschwefüge und benzolschweflige Säure und deren Derivate (Ostrop u. Otto) 102, 250.
Tormentillwurzel, Bestandtheile ders. (Rembold) 102, 62.
Trass, Puzzolane, Santorinerde, Analysen ders. (Michaelis) 100, 258.
Traulit, Neotokit, Stratopeït und schwarzer Mangankiesel, Analysen ders. (Cleve u. Nordenskjöld) 100, 121.
Triamidophenol und Amidodiimidophenol, über dies. (Heintzel) 100, 193; jodwasserstoffsaures (v. Dems.) 100, 209; salzsaures (v. Dems.) 100, 200 u. 213; neutrales schwefelsaures (v. Dems.) 100, 205 u. 214; ferrocyanwasserstoffsaures (v. Dems.) 100, 207; kritische Bemerkungen zu Heintzel's Abhandlung über dass. (Kolbe) 100, 375.
Triamidophenol-Zinnchlorür, salzsaures (Heintzel) 100, 196; zweifach salzsaures (v. Dems.) 100, 208.
Triamidophenolsalze, Einwirkung von Metallchloriden auf dies. (v. Dems.) 100, 216.
Triazophenylditolyl (Wolff) 101, 170.
Triazophenylnaphtidditolylnaphtid (v. Dems.) 101, 178.
Tribrom-Amidobenzoësäure (Beilstein u. Geitner) 100, 173.
Tribromamylbenzol (Bigot u. Fittig) 102, 378.
Tribromdiazobenzoësäure, salpetersaure (Beilstein u. Geitner) 100, 173.
Trichlordracylsäure (Janasch) 102, 192.
Trichlorhydrin und Ammoniak (Engler) 102, 190.
Trichlorphenomalsäure (Carius) 102, 242.
Trichlortoluol und Benzoësäuretrichlorid (Limpricht) 100, 434.
Trimesinsäure (Fittig) 102, 249.
Trinitromesitylen (v. Dems.) 102, 246.
Trinitrooxybenzoësäure (Beilstein u. Geitner) 100, 173.
Trisulfocarbonsäure-Acetonium (Mulder) 101, 401.
Trisulfodiphenylensäure (Griess) 101, 93.
Trixylylamin (Janasch) 102, 189.
Tropasäure (Lossen) 100, 427.
Turmalin, alkalische Reaction dess. (Keungott) 101, 477.
Tschermak, G., über Glaukodot, Danait und Arsenkies, 100, 445.

U.

Ueberjodsäure, Sättigungscapacität ders. (Lautsch) 100, 65; (Fernlunds) 100, 99.
Ullgren, C., zur Bestimmung des Kupfers, 102, 477.

Ulik, F., über molybdänsaure Salze, 101, 61; über einige Verbindungen der Wolframsäure, 102, 64.
Unterjodige Säure, über dies. und ihre Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffen (Lippmann) 100, 479.
Unterschwefligsaures Natron-Platinoxydul (Schottländer) 100, 381.
Urin s. Harn.
Ursprungsquelle in Baden bei Wien, chemische Untersuchung ders. (Kónya) 101, 317 u. 102, 464.

V.

Valeramidsäure s. Amidvaleriansäure.
Valerolactinsäure, Chlorvaleriansäure und Butalanin (Schlebusch) 102, 313.
Validin (Williams) 102, 337.
Vergoldung, neue Methode der Feuervergoldung nach Dufresne (Wagner) 102, 123.
Verson u. Klein, über die Bedeutung des Kochsalzes für den menschlichen Organismus, 101, 62.
Vesuvian, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 101, 479.
Vierthaler, A., Analyse der Schwefelquellen in Spalato, 102, 381; Analyse des Meerwassers an der Küste von Spalato, 102, 382.
Vivianit, Bildung dess. im Grunde einer Düngergrube (Ritthausen) 102, 373.
Völcker, A., über phosphorsäurehaltige Ablagerungen, 101, 503.
Vohl, H., über neue Eigenschaften des reinen Naphthalins, 102, 29; Reaction auf Naphthalin, 102, 31; über Kupferhypersulfidammoniak, 102, 32.
Volta'sche Elemente, über sehr empfehlenswerthe Combinationen ders (Böttger) 101, 291; s. a. Batterie.
Vry, de, über das Drehungsvermögen einiger ätherischer Oele, 101, 505.

W.

Wärmecapacität der Schwefelsäurehydrate (Pfaundler) 101, 507.
Wagner, R., über quantitative Bestimmung des Mirbanöls im Bittermandelöl, 101, 56; Prüfung des Seidengarn und der Seidenzeuge auf Beimischung von Wolle, 101, 126; neue Methode der Feuervergoldung 102, 123; über die Löslichkeit einiger Erd- und Metallcarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser, 102, 233; die Bronzefarben in Bezug auf die internationale Ausstellung in Paris im Jahre 1867, 102, 298.
Wanklyn, A., Titrirung zusammengesetzter Aetherarten, 101, 441; s. Caro.
Wanklyn, Chapman u. Smith, Bestimmung der stickstoffhaltigen organischen Materien im Wasser, 102, 333.
Warren, C. M. u. Storer, flüssige Kohlenwasserstoffe als Destilla-

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

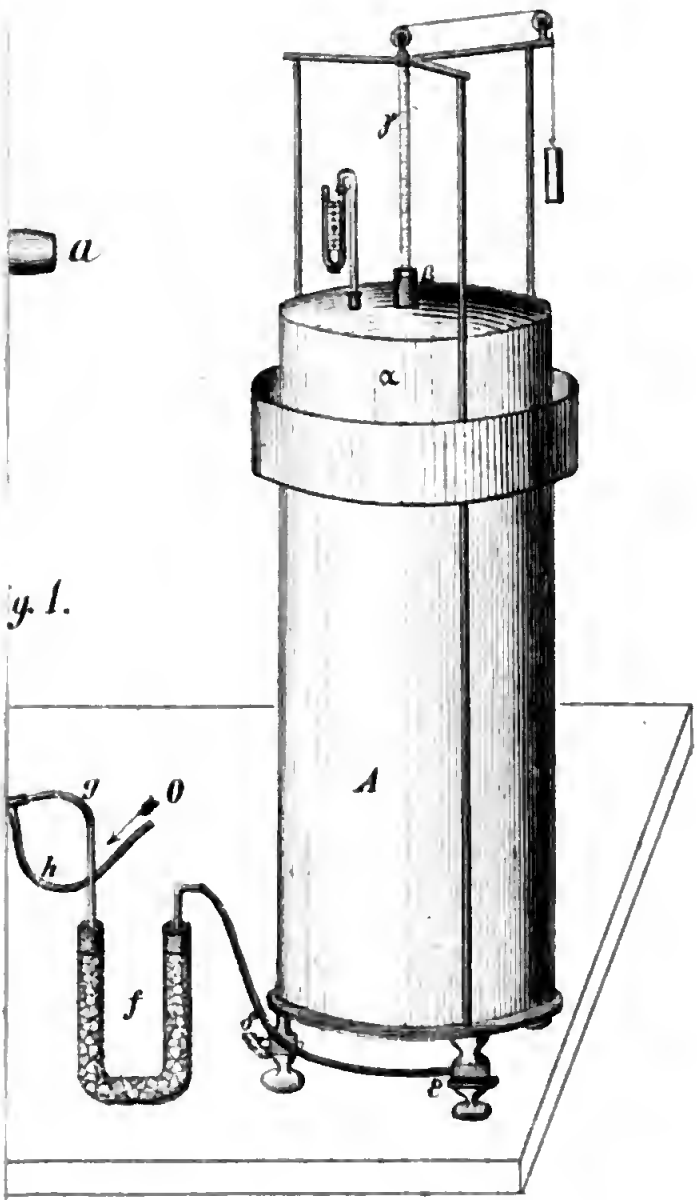
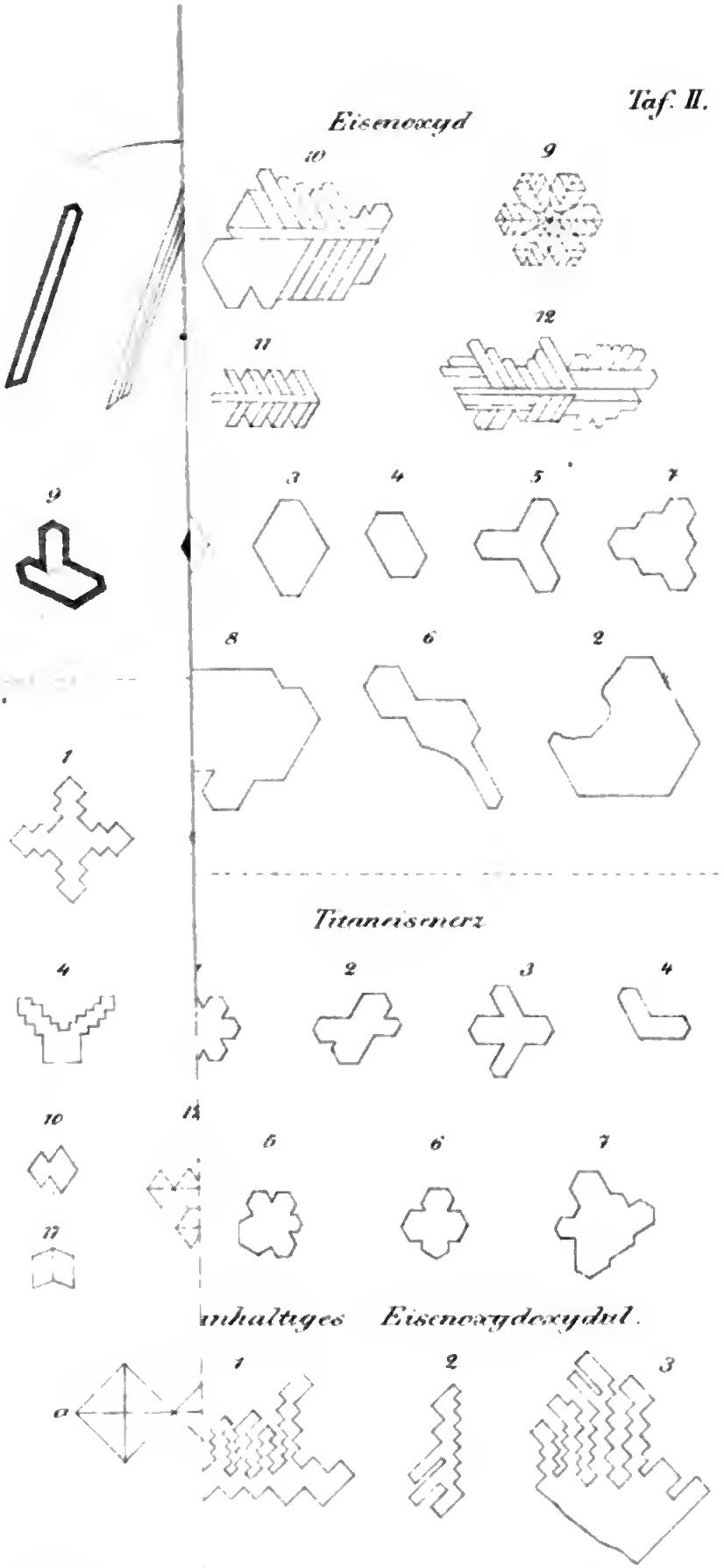


Fig. 1.



G. Rose del.

A. Schütze Lith.

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

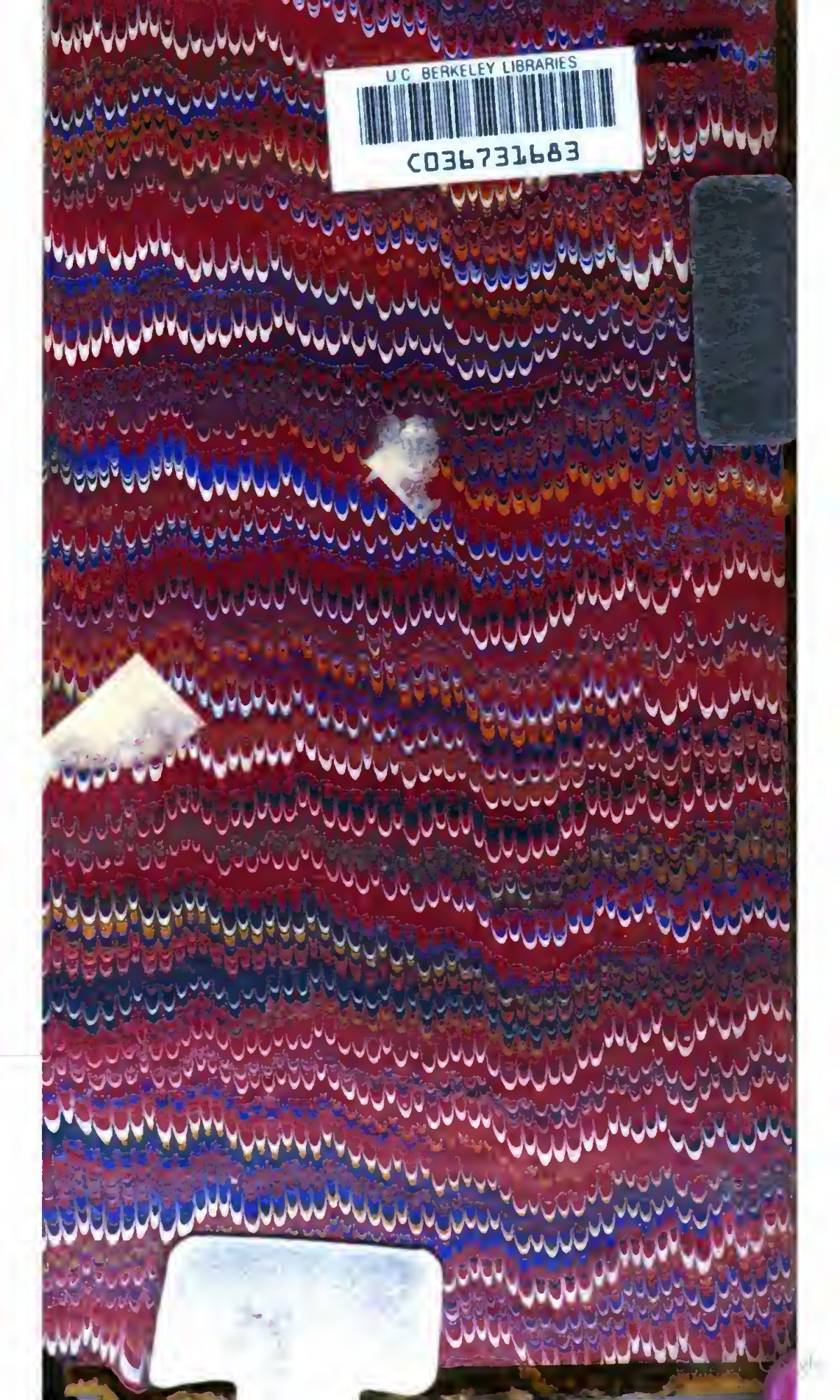
LOAN PERIOD 1	2	3
7 DAYS		
4	5	6
	2 HOURS	

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

JUN 5 '87 AM

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720


UC BERKELEY LIBRARIES
C036731683